Bandenspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Karl Wieland

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1929

Bandenspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Karl Wieland

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1929

Genehmigt von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. Hagenbach und Dr. H. Veillon.

Basel, den 19. Dezember 1928.

Prof. Dr. A. L. Bernoulli
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Physica Acta, II. Jahrgang, No. 1/2.

Bandenspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide[1])

von **K. Wieland.**

§ 1. Einleitung.

Die 3 mal 3-Verbindungsspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide (in chemischen Formeln HgJ_2, $HgBr_2$, $HgCl_2$; CdJ_2, $CdBr_2$, $CdCl_2$; ZnJ_2, $ZnBr_2$, $ZnCl_2$) sind bisher wenig oder gar nicht untersucht worden. Einige ungenaue Messungen an den im Geisslerrohr erzeugten Quecksilberhalogenidspektren stammen von JONES[2]), sehr viel sorgfältigere, aber mit Beschränkung auf Glasoptik, von LOHNMEYER[3]). Neuerdings hat TERENIN[4]) einige

[1]) Eine vorläufige Mitteilung ist in den Helv. Phys. Acta (I, 442, 428) erschienen.

[2]) A. C. JONES, Wied. Ann. **62**, 30, 1897.

[3]) J. LOHNMEYER, Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**, 367, 1904.

[4]) A. TERENIN, Zeitschr. f. Phys. **44**, 713, 1927.

Bandensysteme der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide in Fluoreszenz beobachten können. Diese Spektren einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen, schien mir daher lohnend.

Es gibt heutzutage eine ganze Reihe umfassender Abhandlungen über Bandenspektren[1]), so dass sich hier eine gedrängte Form der Darstellung wohl rechtfertigt. Auf ergänzende Spezialliteratur wird im Laufe der Arbeit verwiesen werden.

§ 2. Apparatur.

Das Entladungsrohr. Nachdem sich die wegen spektroskopischer Reinheit bevorzugte *elektrodenlose Ringentladung* trotz aller Bemühungen als zu lichtschwach erwiesen hatte, wurde ein

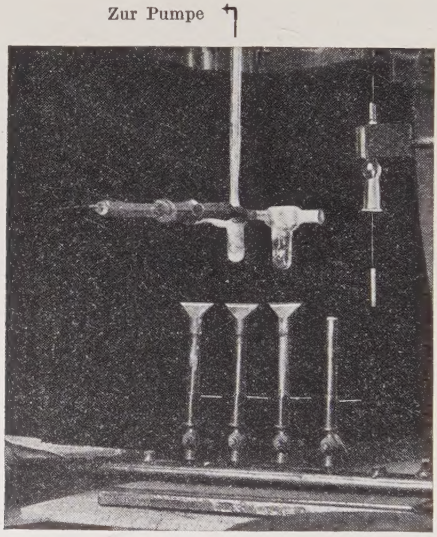


Fig. 1. Das Geisslerrohr aus Quarz.

aus Quarz gefertigtes *Geisslerrohr* konstruiert[2]), das allen Anforderungen genügte. Figur 1 lässt links die Elektrodenzuführungen, (Normalschliffe Glas/Quarz), rechts, für sich, eine in Glas einge-

[1]) Von neueren Darstellungen seien genannt: Report of the Nation. Research Council, Molecular Spectra in Gases (Dez. 1926). — R. Mecke, Bandenspektren I, Phys. Zeitschr. XXVI, 217, 1925; derselbe und M. Guillery, Bandenspektren II, ebenda XXVIII, 479 und 514, 1927. — W. Mörikofer, Handbuch der physikal. Optik, herausgegeben von E. Gehrke, Bd. II, 2. Hälfte, 1. Teil, p. 419 (1927) u. a. m.

[2]) Unter freundl. Mithilfe von Dr. M. Wehrli.

schmolzene Elektrode erkennen. Die hochvakuumdichten Glasdurchführungen sind mit Chromnickeldrähten[1]) hergestellt worden, an die sich Eisenbölzchen leicht aufschrauben lassen. Photographiert wird in Richtung der (durch die Elektroden verdeckten) Kapillare. Die beiden Säcke dienen zur Aufnahme des zu untersuchenden Salzes und werden von unten durch Bunsenbrenner erhitzt, teilweise bis auf helle Rotglut. Zur Anregung der Entladung wurde ein grosses Klingelfuss-Induktorium verwendet, welchem Sekundärströme von über 0,1 Amp. entnommen werden können. Bei noch höheren, einer Gleichstrom-Hochspannungsmaschine entstammenden Stromstärken (bis 0,5 Amp.) tritt leicht Dissoziation der Salze ein. Ausserdem machen sich dann die von den Eisenelektroden emittierten Atomlinien störend bemerkbar.

Der Spektralapparat. Sämtliche Spektralaufnahmen sind mit dem nach Angaben von Prof. A. Hagenbach konstruierten Universalspektrograph[2]) photographiert worden. Dieser gestattet mit einem Glasprisma konstanter Ablenkung (Heele), mit einem oder drei Quarzprismen und schliesslich auch mit einem kleinen Rowland'schen Plangitter (bis in die 3. Ordnung) in Reflexion zu photographieren. Lichtstärke und Auflösungsvermögen sind dank erstklassigen Achromaten hervorragend. Die wesentlichen Daten des Spektralapparates finden sich in Tabelle 1 zusammengestellt. In der letzten Kolonne wird eine mittlere Expositionszeit für die in Frage kommenden Bandenspektren angegeben.

Tabelle 1.

Universalspektrograph.

Optik	Günstiges Gebiet	Dispersion (Å/mm)	Exposition (in Min.)
Glasprisma . . .	7000–4000 Å	bei λ 6000 Å: 125 Å/mm „ 4000 Å: 23 „	40 Minuten
Plangitter . . . . (2. Ordnung)	7000–3500 Å	bei λ 6000 Å: 22 „ „ 4000 Å: 22 „	120 „
1 Quarzprisma .	4000–2200 Å	bei λ 3500 Å: 75 „ „ 2500 Å: 30 „	3 „
3 Quarzprismen .	4000–2200 Å	bei λ 3500 Å: 25 „ „ 2500 Å: 10 „	10 „

[1]) Die Chromnickelstahldrähte sind uns von der Firma W. C. Heräus, Hanau (Deutschland), zur Verfügung gestellt worden, wofür ihr an dieser Stelle bestens gedankt sei.

[2]) A. Hagenbach, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **28**, 369, 1908.

Da im sichtbaren Spektralgebiet nur diffuse Bandensysteme auftreten, sind fast ausschliesslich die mit drei Quarzprismen aufgenommenen Filme vermessen worden. Die durchschnittliche Genauigkeit dieser beträgt für scharfe Kanten und Linien ± 0,05 Å.

Experimentelles. Im sichtbaren Spektralgebiet wurden teils panchromatische Lumièreplatten (Chroma VR), teils mit Pinachromblau[1]) (für Rot-Gelb) oder mit Pinaverdol[1]) (für Gelb-Grün) selbst sensibilisierte Hauffplatten benützt. Letztere waren merklich empfindlicher. Im Ultraviolett gelangten gewöhnliche Hauffplatten und Commercial Eastmann-Filme zur Verwendung. Als Vergleichsspektrum dienten die Eisenbogenlinien.

Zur spektroskopischen Untersuchung wurden die mit purissime bezeichneten, chemisch zweiwertigen Salze[2]) verwendet. (Die einwertigen Merkurosalze geben aber spektroskopisch dasselbe.)

Ausser den Bogenlinien des Metalls eines Salzes treten bei richtig getroffenen Verhältnissen in der Regel keine *Verunreinigungen* auf. Bei zu niederer Temperatur (unterhalb 200° C) erscheinen gern die Kohlenwasserstoffbanden, bei zu starker Erwärmung dissoziieren die Salze (Halogenlinien). Beides lässt sich vermeiden.

Dass tatsächlich sämtliche Bandensysteme Verbindungsspektren der untersuchten Metallhalogenide zuzuschreiben sind, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass kein Bandensystem bei zwei verschiedenen Salzen (von den 9 hier untersuchten) auftritt. Dagegen emittiert jedes der 9 Halogensalze zwei oder drei verschiedene Bandenspektren. Die Zuordnung dieser Spektren, denen dasselbe chemische Salz (nämlich das zweiwertige $MeHal_2$) als Ausgangsmaterial zu Grunde liegt, zu verschiedenen Molekülträgern (Klasse I, II und III) basiert lediglich auf dem spektroskopischen Befund (vgl. § 3).

§ 3. Messungen und Resultate.

Eine Übersicht über die Spektren der 3 mal 3-Quecksilber-Cadmium und Zinkhalogenide zwischen $\lambda\lambda$ 7000—2300 Å ist in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Einteilung der Banden in drei Klassen I, II und III ist nach folgenden Gesichtspunkten vorgenommen worden. Bandensysteme der Klasse I genügen den Bandkantengesetzen[3]) zweiatomiger Moleküle (im folgenden dem MeHal zuerkannt). Ban-

[1]) Von den Höchster Farbwerken (Frankfurt a/M.) bezogen.
[2]) Von der Firma E. Merck (Darmstadt) bezogen.
[3]) Auflösung in Bandenlinien wird nirgends beobachtet.

Tabelle 2.
Übersicht über das Beobachtungsmaterial.

Salz	Bandensystem	Auss.[1])	Absch.	Klasse	Bemerkung	Photogr. mit
HgJ_2	λ 4500~3400	diff.	R ?	III	Lohnmeyer[2])	Gitter (3. Ord.)
	3100—2800	*s*	*V*	II	zeigt Gesetzm.	1 und 3
	2800—2650(?)	*s*	*V*	(I)	überlagern sich	Quarzpr.
	2700(?)—2530	*s*	*R*	?	gegenseitig	
$HgBr_2$	5000~3200	diff.	R ?	III	Lohnmeyer	1 und 3
	2900—2650	*s*	*V*	II	zeigt Gesetzm.	Quarzpr.
	2700—2450	*s*	*V*	I	analysiert	
$HgCl_2$	6000~3100	diff.	*R*	III	Lohnmeyer	1 und 3
	2800—2700	*s*	*V*	II	zeigt Gesetzm.	Quarzpr.
	2650—2400	*s*	*V*	I	analysiert	
CdJ_2	6600~3600	diff.	*R*	III		Gitter (2 Ordn.) Glasprisma
	3500—3250	*s*	*V*	I	analysiert	1 und 3
	2550—2350	*ms*	*R*	II	zeigt Gesetzm.	Quarzpr.
$CdBr_2$	ca. 6400~3300	diff.	R ?	III		Hilger[3])
	3250—3100	*s*	*V*	I	analysiert	1 u. 3 Quarzpr.
$CdCl_2$	ca. 6400~3300	diff.	*R*	III		Hilger
	(3400—3300)	*(s)*	*V*	(I)	von III überschattet	1 u. 3 Quarzpr.
ZnJ_2	ca. 6400~3500	diff.	*R*	III		Hilger
	3350—3250	*s*	*V*	I	analysiert	1 und 3
	2450—2250	*ms*	*R*	II	zeigt Gesetzm.	Quarzpr.
$ZnBr_2$	ca. 6400~3300	diff.	*R*	III	(z. T. aufgelöst)	Hilger
	3100—2900	*s*	*V*	(I)	linienartige Kanten	1 u. 3 Quarzpr.
$ZnCl_2$	ca. 6400~3200	diff.	*R*	III	z. T. aufgelöst	Hilger
	(3100—2900)	*us*	*V*	(I)	zweifelhaft	1 u. 3 Quarzpr.

densysteme der Klasse II tun dies nicht, befolgen aber gewisse Gesetzmässigkeiten (im folgenden kurzweg dem dreiatomigen $MeHal_2$ zugeschrieben). Bandensysteme der Klasse III schliesslich lassen wegen allgemeiner Verwaschenheit keine quantitativen Gesetzmässigkeiten feststellen. Die drei Klassen von Spektren sind bei Quecksilberchlorid (Tafel I, Fig. 1) besonders schön ausgebildet, ohne gegenseitiges Übereinandergreifen.

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich wesentlich mit den Spektren der Klasse I. Ergänzungsweise werden in einem weiteren Abschnitt II einige Gesetzmässigkeiten, die bei Banden der Klasse II aufgedeckt werden konnten, mitgeteilt. Über die dritte Klasse von Spektren lassen sich nur Bemerkungen allgemeiner Natur machen.

[1]) Das Aussehen der Bandensysteme wird durch *s* (scharf), *ms* (mittelscharf), *us* (unscharf) und diff. (diffus) charakterisiert.

[2]) Verweist auf die Messungen von Lohnmeyer, loc. cit.

[3]) Im Hilger (D_2) beobachtet.

I. Bandensysteme der Klasse I (zweiatomige Spektren).

1. *Quecksilberchlorid* (HgCl). HgCl zeigt zwischen $\lambda\lambda$ 2650 bis 2380 Å ein nach Violett abschattiertes Bandensystem (Tafel I, Fig. 2), dessen sämtliche Bandkanten in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

An über 40 Kanten kann die *Chlorisotopenaufspaltung* nachgewiesen werden. Für die stärkeren Kanten ($HgCl^{35}$) gilt folgende, empirisch aufgestellte Kantenformel:

$$\left.\begin{aligned} \nu_{n',n''} = 39700{,}5 + 341{,}4(n'+\tfrac{1}{2}) - 292{,}5(n''+\tfrac{1}{2}) - 1{,}71(n'+\tfrac{1}{2})^2 \\ + 1{,}69(n''+\tfrac{1}{2})^2 - 0{,}0096(n'+\tfrac{1}{2})^3 + 0{,}0092(n''+\tfrac{1}{2})^3 \end{aligned}\right\} \mathrm{Hg\,Cl^{35}}$$

Dabei bedeuten ν die Frequenzwerte in Schwingungszahlen, n' und n'' die positiven, ganzen Oszillationsquantenzahlen der Anfangs- und Endterme.

Unter Benützung der Atomgewichte $M_1 = 35$, $M_2 = 37$ für Chlor und $M' = 200{,}6$ für Quecksilber wird der Isotopenkoeffizient[1])

$$\varrho = \frac{1}{2}\,\frac{M'\,(M_1 - M_2)}{M_2\,(M' + M_1)} - 1 = 0{,}9770\,.$$

Die damit berechnete Kantenformel für $HgCl^{37}$ lautet:

$$\left.\begin{aligned} \nu_{n',n''} = 39700{,}5 + 333{,}5(n'+\tfrac{1}{2}) - 285{,}8(n''+\tfrac{1}{2}) - 1{,}63(n'\tfrac{1}{2}) + {}^2 \\ + 1{,}61(n''+\tfrac{1}{2})^2 - 0{,}0090(n'+\tfrac{1}{2})^3 + 0{,}0086(n''+\tfrac{1}{2})^3 \end{aligned}\right\} \mathrm{Hg\,Cl^{37}}$$

Zur *halbzahligen Quantennumerierung* ist folgendes zu bemerken. Notwendig wird diese nur, wenn die ($n' = 0, n'' = 0$) Kante (im folgenden einfach (0,0) geschrieben) eine Isotopenaufspaltung zeigt, wie dies Mulliken an BO hat nachweisen können[2]). Seitdem Woldering auch bei SiN[3]), das anfänglich als Gegenbeispiel gegolten hat[4]), bessere Übereinstimmung mit halben Quantenzahlen, nirgends aber das Gegenteil gefunden hat, wird man diesen den Vorzug geben.

Bei HgCl zeigt die (0,0) Kante eine deutliche Aufspaltung von $-3\,\nu$ (39724,0—39727,0). Die berechnete Isotopendifferenz dürfte aber nur $\Delta\,\nu_{0,0} = \nu^{37} - \nu^{35} = -0{,}6$ betragen, eine mit der verwendeten Apparatur nicht mehr auflösbare Grösse. Die beobachtete Aufspaltung der (0,0) Kante kann also nicht durch halb-

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. (2) **25**, 119, 1925.
[2]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. (2) **25**, 137, 1925.
[3]) E. Woldering, Naturw. **15**, 265, 1927.
[4]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. (2) **26**, 319, 1926.

Tabelle 3. HgCl.

n', n'' bedeuten die Oszillationsquantenzahlen, J die Intensität (okular geschätzt), S die Schärfe einer Kante (s = scharf, ms = mittelscharf, us = unscharf), λ die Wellenlänge in I. A., ν die Schwingungszahl (nach Kaysers Tabelle), Max. die Differenz zwischen Bandenmaximum und Kante (in ν), beob.—ber. die Differenz zwischen den beobachteten und den berechneten ν, ν^{37}—ν^{35} die Chlorisotopenaufspaltung. Alle Werte beziehen sich auf die Kanten. Kann bei einigen HgCl(37) Banden nur das Maximum ermittelt werden (durch $\wedge$ markiert), so sind die betr. ν und λ um die Differenz Maximum—Kante der entspr. HgCl(35) Bande korrigiert worden. In $[x, y]$ bedeutet $x = n'$, $y = n''$.

n'	n''	J	S	λ (I. Å.)	ν HgCl(35)	Max.	beob. – ber.	J	S	λ	ν HgCl(37)	Max.	beob. – ber.	$\nu^{37}-\nu^{35}$ beob.	$\nu^{37}-\nu^{35}$ ber.	Bemerkung
5	13	0	*us*	26 37,35	37 905,5	(+ 3)	− 1									
6	14	00	*us*	31,65	987,5		+ 2									
2	9	0	*us*	26 36,1	37 923,5	(+ 5)	− 1	00	*uss*	26 33,5	37 961,0		− 1	37,5	37,4	ν^{37} undeutl.
3	10	0	*us*	30,95	998,0		—1	00	*us*	28,5	38 033,0		− 1	35,0	34,8	
4	11	1	*ms*	25,8	38 072,5		− 2	00	*uss*	23,4	38 107,0		0	34,5	32,3	ν^{37} sehr undeutl.
5	12	1	*ms*	20,4	150,5		0									
6	13	1	*s*	15,2	226,5		+ 1									
7	14	0	*ms*	09,9	304.0		+ 2									
0	6	0	*ms*	26 27,9	38 042,0		− 1									
1	7	1	*us*	23,0	113,0		− 1									
2	8	1	*ms*	18,15	183,5		− 1	0	*us*	26 15,9	38 216,5		0	33,0	32,1	ν^{37} undeutl.
3	9	2	*s*	13,3	254,5		− 1	0	*us*	11,2	38 285,5		0	30,5	29,8	ν^{37} „
4	10	2	*ms*	08,45	325,5	+ 3	− 1									
5	11	1	*ms*	03,55	398,0		0	0	*us*	01,7	38 425,0		+ 2	25,0	25,1	ν^{37} sehr undeutl.
6	12	2	*ms*	25 98,5	472,0	+ 4	+ 2									
7	13	2	*us*	93,8	542,0	+ 6	0									
8	14	2	*ms*	88,85	615,5	+ 3	+ 1									oder $[0,4]^{37}$

Tabelle 3 HgCl (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν HgCl(35)	Max.	beob. − ber.	J	S	λ	ν HgCl(37)	Max.	beob. − ber.	$\nu^{37} - \nu^{35}$ beob.	$\nu^{37} - \nu^{35}$ ber.	Bemerkung
0	5	1	*ms*	26 09,15	38 315,0		+1	0	*us*	26 07,0	38 347,0		+2	32,0	30,6	ν^{37} undeutl.
1	6	2	*s*	04,65	381,5	+2	0									
2	7	3	*s*	00,15	448,0		0									
3	8	3	*s*	25 95,6	515,0	+2	−1									
4	9	2	*s*	91,1	582,0		−1	1	*ms*	25 89,6	38 604,5		−1	22,5	22,6	
5	10	2	*s*	86,5	650,5		0									
0	4	3	*s*	25 90,5	38 590,5	+2	+1									
1	5	4	*ms*	86,3	653,5		+1	2	*ms*	25 84,8	38 676,0	+3	+1	22,5	22,8	
2	6	4	*s*	82,2	715,0	+1	−1	2	*ms*	80,7	38 737,0		0	22,0	21,0	
3	7	3	*s*	77,9	779,5		+1	1	*ms*	76,7	797,5		−1	18,0	19,3	
4	8	2	*s*	73,75	842,0		0	0	*ms*	72,55	860,5		+1	18,5	17,5	
5	9	2	*us*	69,45	907,0		+1									
0	3	4	*s*	25 72,0	38 868,5	+3	0	3	*ms*	25 70,75	38 887,5	⋀	0	18,5	18,6	
1	4	4	*s*	68,1	927,5	+2	0	3	*ms*	66,9	945,5	⋀	+1	18,0	17,0	
2	5	3	*s*	64,2	987,0	+2	0	1	*ms*	63,2	39 001,5	⋀	−1	14,5	15,2	
3	6	3	*s*	60,3	39 046,0	+2	0	2	*ms*	59,45	058,5	⋀	−2	12,5	13,6	
4	7	2	*ms*	56,4	106,0	+2	0	1	*us*	55,6	118,0	⋀	0	12,0	11,9	
5	8	2	*ms*	52,45	166,5		0									auch $[0,2]^{37}$
0	2	6	*s*	25 53,45	39 151,0	+2	+1				[39 162,5]					verdeckt
1	3	5	*s*	49,85	206,5	+3	0	2	*us*	25 49,15	39 217,0	⋀	0	10,5	10,8	
2	4	4	*ms*	46,2	262,5	+2	+1	2	*us*	45,5	273,0	⋀	+2	10,5	9,4	
3	5	2	*ms*	42,6	318,0		0	1	*ms*	42,1	326,0		0	8,0	7,8	
0	1	7	*s*	35,0	39 436,0		0				[39 441,8]					verdeckt
1	2	6	*s*	31,6	489,0	(+1)	+1									
2	3	2	*ms*	28,25	541,0		0									

Tabelle 3 HgCl (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν HgCl(35)	Max.	beob. - ber.	J	S	λ	νHgCl(37)	Max.	beob. – ber.	$\nu^{37}-\nu^{35}$ beob.	$\nu^{37}-\nu^{35}$ ber.	Bemerkung
3	4	2	*ms*	25 24,8	39 594,5		+1									
4	5	3	*s*	21,6	645,5		0									
5	6	2	*ms*	18,35	696,5	+2	−1									*
0	0	6	*s*	25 16,55	39 724,5	+3	0								− 0,6	
		7	*s*	16,45	727,0											Max. von [0,0] [1,1] fehlt oder: Max. = $[n',n'']^{35}$ Kante = $[n',n'']^{37}$
1	1															
2	2	5	*s*	25 10,4	822,5	+2	0									
3	3	5	*s*	07,4	870,0	+3	−2									
4	4	3	*ms*	04,4	917,5	+4	−2									
5	5	2	*s*	01,15	969,5		+1									
1	0	7	*us*	24 95,4	40 062,0	+4	−1	5	*s*	24 95,8	40 055,0	(+2)	0	− 6,5	− 8,3	
2	1	5	*ms*	92,6	106,5	+4	−2	3		93,15	40 098,0	∧	−1	− 8,5	− 9,4	ν^{37} undeutl.
3	2	2		89,9	150,0	+4	−3									Störungsgebiet (Ursache wegen 3 starker Hg-Linien ?)
4	3			fehlt												
5	4			verdeckt	[243,6]			2	*us*	24 84,7	40,231,0		0		−12,3	
6	5	3	*s*	24 81,3	289,0*		0									
7	6	3	*s*	78,75	330,5*	(+6)	−3									
2	0	5	*ms*	24 74,65	40 397,5	+4	0	3	*ms*	24 75,75	40 379,5	+5	−2	−18,0	−15,9	
3	1	5	*ms*	72,1	439,0	+4	0	3	*us*	72,8	423,0	+4	+1	−16,0	−16,8	
4	2	4	*ms*	69,6	480,0	+4	−1	2	*us*	70,7	462,0	∧	−1	−18,0	−17,5	
5	3	3	*us*	67,1	521,0	+4	−1	2	*us*	68,15	504,0	∧	0	−17,0	−18,5	
6	4	1	*us*	64,5	564,0		+1									

* In Unterbanden aufgelöst!

Tabelle 3 HgCl (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν HgCl(35)	Max.	beob. − ber.	J	S	λ	ν HgCl(37)	Max.	beob. − ber.	$\nu^{37}-\nu^{35}$ beob.	$\nu^{37}-\nu^{35}$ ber.	Bemerkung
3	0	3	*ms*	24 54,6	40 727,5	+5	−1	1	*us*	24 55,9	40 706,0	+4	+1	−21,5	−23,3	
4	1	3	*ms*	52,3	765,5	+5	−1	3	*ms*	53,8	40 741,0	∧	−1	−24,5	−24,0	
5	2	3	*ms*	50,05	803,0	+4	1	3	*us*	51,55	778,5	∧	−1	−24,5	−24,6	
6	3	4	*ms*	47,8	840,5	+4	−2	2	*us*	49,3	40 815,0	∧	−2	−25,5	−25,4	
7	4	3	*ms*	45,6	877,5	+3	2			verdeckt	[40 853,6]				−26,0	
8	5	2	*ms*	24 43,2	917,5	+3	+1	1	*ms*	24 44,7	40 892,5	+4	+2	−25,0	−26,8	
9	6	2	*s*	41,1	952,5	+3	2	1	*us*	42,6	928,0	∧	+1	−24,5	−27,6	
10	7	2	*ms*	38,8	991,0	+2	0	0	*us*	40,55	962,0	∧	−1	−29,0	−28,3	
11	8	0	*us*	36,7	41 026,5		1									auch $[4,0]^{37}$
12	9	0	*us*	34,45	065,0		+1									
13	10	0	*us*	32,3	101,0		+1									sehr undeutl.
1	0	0	*us*	24 35,1	41 055,6		0			verdeckt	[41 025,0]				−30,5	
5	1	1	*us*	33,0	089,0		1	0	*us*	2434,7	41 059,5		+1	−29,5	−31,1	
6	2	3	*ms*	30,9	124,5	+4	0	2	*us*	32,7	41 094,0		+1	−30,5	−31,6	
7	3	1	*ms*	28,95	157,5	+5	−1				41 126,0					$[n',n'']^{37}$ durch $[n'\text{-}1,\ n''\text{-}1]^{35}$ verdeckt
8	4	3	*ms*	26,85	193,0	+3	+1				159,5					
9	5	4	*ms*	24,95	225,5	+5	0				192,0					
10	6	4	*ms*	24 23,0	258,5	+5	0				225,0					
11	7	4	*ms*	21,1	290,5	+4	1				257,0					
12	8	3	*ms*	19,25	322,5	+4	−1				289,5					
13	9	2	*us*	17,3	355,5	+4	1				usw.					
14	10	2	*us*	15,4	388,5	+4	0									
15	11	1	*us*	13,6	419,5	+3	0									
16	12	0	*us*	11,5	455,5		+4									sehr undeutl.

Tabelle 3 HgCl (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν HgCl(35)	Max.	beob. – ber.	J	S	λ	ν HgCl(37)	Max.	beob. – ber.	$\nu^{37}-\nu^{35}$ beob.	$\nu^{37}-\nu^{35}$ ber.	Bemerkung
8	3	1	*us*	24 10,55	41 471,5		+1									
9	4	1	*us*	08,8	502,0		+2	0	*us*	24 11,05	41 463,0		+2	-39,0	-39,1	ν^{37} undeutl.
10	5	2	*us*	07,1	531,0	+2	+1	1	*us*	09,5	490,0		−2	-41,0	-39,5	dito.
11	6	2	*us*	05,6	557,0	+3	−2									
12	7	2	*us*	03,75	589,0	+2	+1									
13	8	2	*us*	02,1	617,5	+2	+2									
14	9			verdeckt	[644,0]											
15	10	2	*us*	23 98,9	41 673,0	+3	+1									
16	11	2	*us*	97,4	699,0	+4	0									
17	12	2	*us*	95,8	727,0	+4	+1									
18	13	2	*us*	94,1	756,5	+2	+3									
19	14	1	*us*	92,65	782,0	+4	+3									
12	6	00	*us*	23 88,5	41 854,5		−1									
13	7	00	*us*	86,95	881,5		+2									
14	8	0	*us*	85,6	905,5		+2									
15	9	1	*ms*	84,2	930,0		+2									
16	10	1	*us*	83,0	950,0		−1									
17	11	0	*us*	81,8	972,0		−2									
18	12	00	*us*	80,45	996,0		−1									
19	13	00	*us*	78,9	42 023,0		+4									

Unidentifizierte Kanten *(J)*: $\lambda\lambda$ 2629,6 (0), 2614,5 (0) 2540,4 (2), 2483,4 (2). Ferner erscheinen sämtliche Quecksilberbogenlinien.

zahlige Numerierung erklärt werden, möglicherweise aber durch das Vorhandensein eines P- und eines Q-Zweiges[1]), entsprechend den in Fig. 2 skizzierten Verhältnissen. Dann müssen sämtliche Kanten des Systems eine Aufspaltung von dieser Grössenordnung aufweisen. Eine deutliche Trennung in zwei scharfe Kanten kann allerdings nur bei der (0,0) Kante festgestellt werden[2]). Hingegen zeigen die stärkeren Banden fast durchwegs eine Differenz zwischen Bandenmaximum und Kante[3]) (Tabelle 3, 6. Kolonne), was im Sinne von Figur 2 ausgelegt werden mag. Nach dieser Deutung wäre es korrekter, statt der Kanten (Scheitel der P-Zweige) die

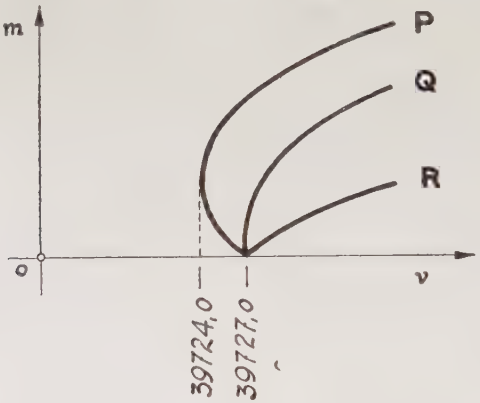


Fig. 2. Zur Aufspaltung der (0,0) Kante.

Maxima (Scheitel der Q-Zweige, die mit den Nullinien der Banden zusammenfallen) zur Berechnung heranzuziehen[4]). Abgesehen aber von der Unsicherheit dieser Nullinienkorrektur haben auch praktische Gründe für die Bevorzugung der scharf definierten Kanten gesprochen.

In Zusammenhang mit der Aufspaltung der (0,0) Kante stehen gewisse Schwierigkeiten bei der Einordnung der Kanten, speziell in der Nullgruppe, wo (mit Ausnahme der (0,0) Kante

[1]) Diese Annahme wird bekräftigt durch eine soeben erschienene Arbeit von W. F. C. Ferguson (Phys. Rev. [2] **32**, 607, 1928), der an den Bandkanten von SnCl eine deutliche Aufspaltung dieser Art festgestellt hat.

[2]) Eine ganz ähnliche Beobachtung macht R. Ritschl (Zeitschr. f. Phys. **42**, 172, 1927) an den Spektren von CuF, CuCl und CuBr, die ebenfalls gerade in der 0,0-Gruppe solcher Aufspaltungen zeigen. Auch Ritschl schliesst daraus auf das wahrscheinliche Vorhandensein zweier Zweige der Rotationslinien.

[3]) Vgl. R. Ritschl, loc. cit., p. 176 (CuJ-Banden).

[4]) Die Anbringung der Nullinienkorrektur, sowie die Berücksichtigung der Quecksilberisotopie (vgl. den Abschnitt über HgBr) würden vielleicht die in n-kubischen Glieder der Kantenformel von HgCl vermeiden lassen.

selbst) die Differenz zwischen Bandenmaximum und Kante gerade von der Grössenordnung der Chlorisotopenaufspaltung ist. Darauf sind die relativ grossen Abweichungen (beob.—ber., Tabelle 13) in dieser Gruppe zurückzuführen.

Figur 3 gibt eine *graphische Darstellung der Chlorisotopenaufspaltung* $\Delta\, \nu$ in Abhängigkeit von den Quantenzahlen n' und

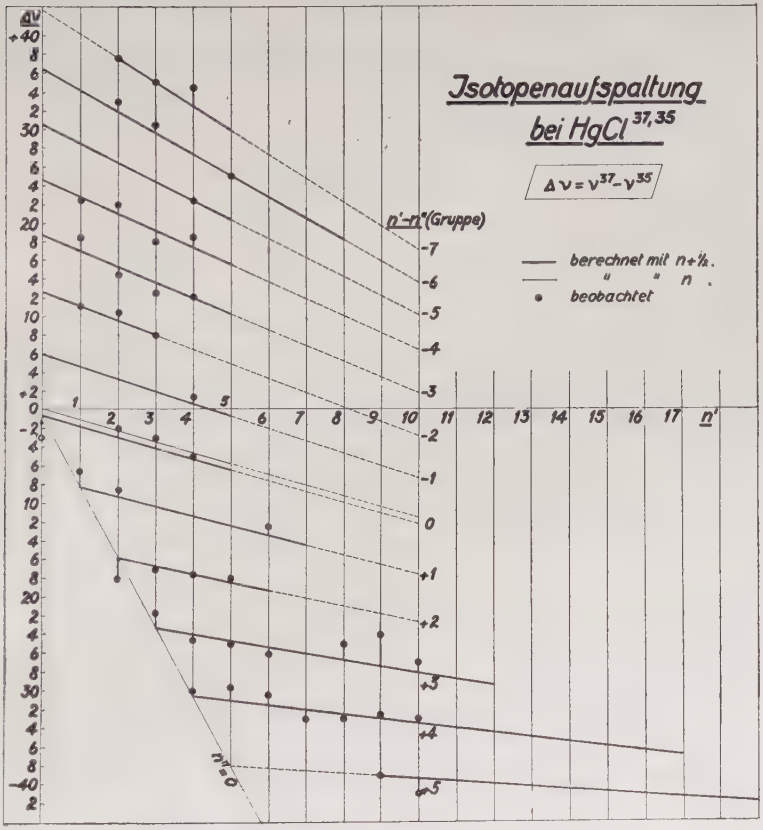


Fig. 3. Isotopenaufspaltung bei $HgCl^{35,37}$.

n''. Die berechneten $\Delta\, \nu$-Werte, die einer gemeinsamen Bandengruppe ($n' - n'' =$ konstant) angehören, sind durch Kurvenzüge verbunden. Die Abweichungen der beobachteten, durch Punkte markierten Werte zeigen zwar keinen systematischen Gang. Sie sind aber doch zu gross, um die Richtigkeit der halbzahligen Numerierung beweisen zu können. Denn die mit ganzen Quantenzahlen errechneten Werte liegen nur wenig (0 bis 1 ν) höher. (In der Nullgruppe als dünne Kurve eingezeichnet.)

Der *Quecksilberisotopeneffekt* konnte bei HgCl nicht mehr nachgewiesen werden. Quecksilber hat die 6 Atomgewichte[1]): 198_d, 199_c, 200_b, 201_e, 202_a und 204_f. Hg^{204} ist aber so schwach, dass jedenfalls nur die Isotopendifferenz (202—198) in Frage kommt. Der damit errechnete Wert $\varrho - 1 = 0{,}0015$ ist rund 15 mal kleiner als derjenige von $HgCl^{35,37}$ ($\varrho - 1 = 0{,}023$). Bei den äussersten Banden macht sich die Isotopenaufspaltung des

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14 →	n″
1	7	7	6	4	3	1	0									
2	7	—	6	5	4	4	2	1								
3	5	5	5	2	4	3	4	3	1	0						
4	3	5	2	5	2	2	3	3	3	2	0					
5	0	4	4	—	3	3	—	2	2	2	2	1				
6		1	4	3	[Hg]	2	2		2	2	2	1	1	0		
7			3	4	1	(3)							2	1	0	
8				4	3		(3)							2	0	
9				1	3	2									2	
10					1	4	2									
11						2	4	2								
12							2	4	0							
13							0	2	3	0						
14								0	2	2	0					
15									0	[ ]	2					
16										1	2	1				
17											1	2	0			
18												0	2			
19													0	2		
20														0	1	
↓ n′																

Figur 4. Intensitätskantenschema von HgCl
[ ] bedeutet, dass die betr. Kante verdeckt ist.

Quecksilbers lediglich durch eine Verbreiterung der Kanten bemerkbar[2]).

Der Aufbau des Bandensystems spiegelt sich in dem in Figur 4 dargestellten *Intensitätskantenschema* wieder, in welchem die Zahlenwerte den okular geschätzten Intensitäten der $HgCl^{35}$-Kanten entsprechen. Ein Versuch, auf photometrischem Wege[3]) genauere Werte für die Intensitäten zu erhalten, scheiterte an

[1]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. Lond. **115** A, 487, 1927.

[2]) Ganz analoge Verhältnisse treten bei SnCl infolge der Isotopie von Sn auf. (W. Jevons, Proc. Roy. Soc. Lond. **110** A, 365, 1926.)

[3]) Herrn Dr. E. Frey, der mir die Aufnahme besorgt hat, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

der Überbelichtung der Filme. Aber auch die okular geschätzten Werte lassen die parabelförmige Anordnung der Kanten, die theoretisch von CONDON gefordert wird[1]), deutlich erkennen.

In Tabelle 4 werden noch die spektroskopischen Daten von *AuCl*[2]) *und HgCl* miteinander verglichen. Die Molekelkerne

Tabelle 4.

Vergleich zwischen AuCl und HgCl.

Spektr.	ν_e	a'	a''
AuCl	19114	312	383
	19238	316	
HgCl	39700	341	293

dieser zwei Salze stimmen nahezu, für Au^{199} und Hg^{199} völlig, miteinander überein. Wenn die Bandensysteme trotzdem nach Lage (ν_e), Abschattierung ($a' \gtrless a''$) und Struktur (dublett—einfach) sehr verschiedenartig angeordnet sind, so kann das nur vom Unterschied in der Elektronenkonfiguration herrühren. Die Differenz in den Kernschwingungskonstanten a gibt ein Mass für die Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernschwingungsterm. Bei reinen Rotationsschwingungsbanden müsste offenbar $a'_{AuCl} = a''_{HgCl}$ und $a''_{AuCl} = a'_{HgCl}$ sein.

2. *Quecksilberbromid* (HgBr). Das ebenfalls nach Violett abschattierte Spektrum von HgBr liegt zwischen $\lambda\lambda$ 2700—2450 Å (Tafel I, Fig. 3) und hat durchaus den gleichen Aufbau wie dasjenige von HgCl. Die Identifizierung der langwelligen, oberhalb λ 2650 gelegenen Kanten wird sehr erschwert und schliesslich ganz verunmöglicht durch das Übergreifen eines zweiten Bandensystems (Spektrum der Klasse II). Tabelle 5 enthält die Werte der Bandkanten.

Die *Isotopenaufspaltung* von $HgBr^{79,81}$ ist mehr als 3 mal kleiner als diejenige von $HgCl^{35,37}$. Da aber die Bromisotopen gleiche Stärke besitzen[3]), lassen sie sich auch bei den schwachen, am Ende des Systems gelegenen Kanten nachweisen. Über die

[1]) E. CONDON, Phys. Rev. (2) **28**, 1182, 1926.

[2]) Das Bandensystem von AuCl ist von FERGUSON gefunden und analysiert worden. (F. W. C. FERGUSON, Phys. Rev. (2) **31**, 969, 1928.)

[3]) Für Brom (79,9) gilt 79 : 81 = 1 : 1, für Chlor (35,5) gilt 35 : 37 = 3 : 1.

Tabelle 5 HgBr.

v'	v''	J	S	λ	ν HgBr(79)	beob. ber.	J	S	λ	ν HgBr(81)	beob. − ber.	$\nu^{81}-\nu^{79}$ beob.	$\nu^{81}-\nu^{79}$ ber.	Bemerkung
0	6	3	*us*	26 65,2	37 509,5*	+2			26 64,55	37 518,5*	+2	+9,0	+9,2	sehr diffus
1	7	3	*us*	61,2	37 566,0*	+4								
2	8	3	*ms*	57,6	617,0*	0			56,9	626,5*	+2	9,5	7,8	
3	9			verdeckt	[671,6]*									
0	5	3	*ms*	26 52,95	37 782,5*	−1			verdeckt	[37 691,2]*			7,7	
1	6	4	*ms*	49,3	734,5*	0			26 48,8	741,5*	0	7,0	7,2	
2	7	4	*ms*	45,4	790,0*	+1			44,95	796,5*	+1	6,5	6,6	
3	8	3	*ms*	41,7	843,0*	+1			41,2	851,0*	+3	8,0	6,0	
0	4	3	*us*	26 40,4	37 862,0*	0			verdeckt					
1	5	4	*s*	36,9	912,0*	−1			26 36,45	37 918,5*	0	6,5	5,8	
2	6	4	*s*	33,25	964,5*	+1			32,85	970,5*	+2	6,5	5,2	
3	7	2	*us*	29,95	38 012,0*	2								
0	3	4	*s*	26 27,8	38 043,5*	+1			26 27,5	38 047,5*	0	4,0	4,7	
1	4	5	*s*	24,6	089,5*	−2			24,2	095,5*	0	6,0	4,3	
2	5	2	*us*	21,2	139,0*	−1								
5	8	2	*uss*	11,0	288,0*	−1								zweifelhaft
0	2	7	*s*	26 15,35	38 224,5	0			26 15,1	38 228,0*	0	3,5	3,2	v^{81} undeutlich
1	3	4	*ms*	12,2	270,5*	−1								
2	4	4	*ms*	07,5	338,0*	+20								Störung, oder [6,9] ?
3	5	3	*ms*	05,7	366,0*	+1								
4	6				[412,3]*									durch [0,1] verdeckt
5	7	2	*us*	25 99,3	460,5*	+1								

* Bedeutet Hg(198)Br

Tabelle 5 HgBr (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν HgBr(79)	beob. – ber.	J	S	λ	ν HgBr(81)	beob. – ber.	$\nu^{81}-\nu^{79}$ beob.	$\nu^{81}-\nu^{79}$ ber.	Bemerkung
0	1	8	*s*	26 02,7	38 410,0*	+1								
1	2				[38 451,1]*									fehlt
2	3	4	*s*	25 96,75	38 498,0*	−1								
3	4	4	*s*	93,75	542,5*	−1								
4	5	2	*s*	90,7	588,0*	−1								
0	0						6	*s*	25 90,2	38 595,5	0			
1	1						4	*s*	87,4	637,5	0			
2	2						5	*s*	81,45	680,0	0			
3	3						4	*ms*	81,7	722,5	0			
4	4						3	*ms*	78,6	770,5	+5			Störung
5	5								verdeckt	[38 807,5				
6	6						3	*ms*	25 73,25	38 849,5	−1			
7	7				38 896,5	+1	2	*ms*	70,15	896,5	(+4)			oder [7,7]^{79}
1	0	7		25 75,0	38 823,5	−1	7	*s*	25 75,15	38 821,0	−1	−2,5	−4,2	
2	1						3	*us*	72,3	864,5	+2			sehr undeutl.
3	2						3	*s*	69,65	904,0	+1			
4	3	5		25 66 85	38 946,5	0	4	*s*	67,1	943,0	−1	−3,5	−3,3	
5	4	4		verdeckt			2	*s*	64,4	984,0	0			
6	5						0	*us*	61,55	39 027,0	+2			
2	0	6		25 60,0	39 051,0	0	6	*s*	25 60,25	39 047,0		−4,0	−4,2	
3	1	5		57,4	39 090,5	+1	5	*s*	57,65	086,5	+1	−4,0	−4,5	
4	2						2	*us*	55,35	122,0	−2			
5	3						1	*us*	52,6	164,0	+2			sehr undeutlich
6	4	2		26 49,9	39 205,5	−1	1	*us*	50,15	201,5	0	−4,0	−5,3	
7	5	3	*us*	25 47,2	39 247,0	+1	2	*us*	47,6	241,0	+1	−6,2	−5,8	undeutl.

Tabelle 5 HgBr (Fortsetzung).

v'	v''	J	S	λ	ν HgBr(79)	beob. ber.	J	S	λ	ν HgBr(81)	beob. - ber.	$\nu^{81}-\nu^{79}$ beob.	$\nu^{81}-\nu^{79}$ ber.	Bemerkung
3	0	5	*ms*	25 45,15	39 278,5	+3	4	*ms*	45,55	39 272,5	+3	− 6,0	− 6,1	
4	1	5	*ms*	42,9	313,5	+1	4	*s*	43,3	39 307,0	+1	− 6,5	− 6,4	
5	2	4	*ms*	40,5	350,5	+1	3	*s*	41,0	343,0	0	− 7,5	− 6,6	
7	4	1		35,65	426.0	+2			verdeckt	[416,5]				
4	0	3	*ms*	25 31,0	39 498,5	0	2	*s*	25 31,5	39 490,5	0	− 8,0	− 8,0	
5	1	4	*ms*	28,7	534,0	+1	3	*s*	29,35	524,0	−1	−10,0	− 8,3	
6	2	4	*us*	26,5	568,5	0	3	*ms*	27,0	560,5	+1	− 8,0	− 8,5	
7	3	3	*ms*	24,35	602,0	−2	3	*ms*	24,9	593,5	−1	− 8,5	− 8,7	
8	4	2	*us*	22,15	637,0	−2	1	*us*	22,7	628,0	−2	− 9,0	− 8,9	
9	5	0	*us*	19,7	675,5	+2	0	*us*	20,4	664,5	0	−11,0	− 9,2	
6	1	1	*ms*	25 14,9	39 751,0	−1	1	*ms*	25 15,45	39 742,5	0	− 8,5	−10,0	
7	2	2	*ms*	12,7	786,0	+1	1	*s*	13,4	775,0	0	−11,0	−10,3	
8	3	3	*us*	10,55	820,0	+1	2	*ms*	11,35	807,0	−1	−13,0	−10,5	
9	4	3	*ms*	08,5	852,5	+1	2	*ms*	09,2	841,5	0	−11,0	−10,6	
10	5	2	*us*	06,6	882,5	−2	2	*ms*	07,1	874,5	0	− 8,0	−10,8	
11	6	1		04,3	919,5	+1	1	*us*	05,1	906,5	−1	−13,0	− 11,1	
14	9						0	*uss*	24 98,7	40 008,5	+2			zweifelhaft
8	2	1	*uss*	24 99,15	40 001,5	+1	1	*uss*	25 00,0	39 988,0	−1	−13,5	−12,0	
9	3	1	*us*	97,2	033,0	+1	1	*us*	24 98,0	40 020,0	+1	−13,0	−12,2	
10	4	2	*ms*	95,35	062,5	0	2	*ms*	96,0	052,0	+1	−10,5	− 12,3	
11	5	2	*us*	93,35	094,5	0	2	*us*	94,15	081,5	0	−13,0	− 12,5	
12	6	2	*us*	91,35	126,5	+1	2	*us*	92,3	111,5	−1	−15,0	−12,7	
13	7	1	*us*	89,35	159,0	+2	1	*us*	90,2	145,5	+1	−13,5	−12,9	
14	8	1	*uss*	24 87,6	40 187,5	−1	1	*uss*	24 88,3	40 176,0	+1	−11 5	−13,0	
15	9	1	*uss*	85,6	40 219,5	0	1	*uss*	86,5	40 104,0	−3	−15,5	−13,1	

Tabelle 5 HgBr (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν HgBr(79)	beob. – ber.	J	S	λ	ν HgBr(81)	beob. ber.	$\nu^{81}-\nu^{79}$ beob.	$\nu^{81}-\nu^{79}$ ber.	$\nu^{202}-\nu^{198}$ beob.	$\nu^{202}-\nu^{198}$ beob.	$\nu^{202}-\nu^{198}$ ber.
12	5	1	*us*	24 80,65	40 300,0	– 1	1	*us*	24 81,55	40 285,0	+ 1	– 15,0	– 14,0	– 6,5	– 6,0	– 4,4
12	5	1	*us*	80,25	306,5*	+ 1	1	*us*	81,2	291,0*	– 1	– 15,5	14,1			
13	6	1	*us*	78,7	40 331,5	+ 1	1	*us*	79,85	40 313,0	– 4	– 18,5	– 14,2	– 6 5	– 7,0	– 4,4
13	6	1	*us*	78,3	338,0*	+ 3	1	*us*	79,4	320,0*	– 1	– 18,0	– 14,2			
14	7	1	*us*	77,0	40 359,0	– 1	1	*us*	77,8	40 346,0	0	– 13,0	– 14,2	– 5,0	– 5,0	– 4,5
14	7	1	*us*	76,7	364,0*	+ 1	1	*us*	77,5	351,0*	+ 1	13,0	– 14,3			
15	8	1	*us*	75,15	40 389,5	0	1	*us*	75,8	40 375,5	0	– 14,0	– 14,3	– 4,5	– 4,5	– 4,5
15	8	1	*us*	74,85	394,0*	0	1	*us*	76,0	379,0*	– 1	– 15,0	– 14,3			
16	9	1	*us*	73,5	40 416,5	– 2	1	*us*	74,45	40 401,0	– 4	– 15,5	– 14,3	– 7,0	– 8,0	4,6
16	9	1	*us*	73,05	423,5*	– 1	1	*us*	73,95	409,0*	0	– 14,5	14,4			
17	10	1	*us*	71,85	40 443,5	– 5	1	*us*	72,75	40 428,5	– 6	– 15,0	– 14,5	5,5	6,0	4,6
17	10	1	*us*	71,5	449,0*	5	1	*us*	72,4	434,5*	– 4	14,5	14,7			

Folgen noch einige sehr schwache, zu einem Kontinuum verschmolzene Bandengruppen.

Unidentifizierte Kanten: $\lambda\lambda$ 26 22,2 (1) [5,9 ?], 2618,7 (2) [6,10 ?], 2604,1 (2), 2586,0 (1). Ferner erscheinen sämtliche Quecksilberbogenlinien.

* Bedeutet Hg(198)Br, im andern Fall Hg(202)Br.

Isotopenverhältnisse von HgBr, verglichen mit denjenigen von HgCl, gibt Tabelle 6 Aufschluss.

Tabelle 6.
Isotopenfaktor bei HgCl und HgBr.

Spektr.	M'	M_1	M_2	$\varrho-1$
HgCl	200,6	35	37	−0,0230
	35,5	202	198	+0,0015
HgBr	200,6	79	81	−0,0089
	79,9	202	198	+0,0029

Mann erkennt, dass sich für HgBr die Halogenisotopie ungünstiger, die *Quecksilberisotopie* aber günstiger als für HgCl gestaltet. Der Isotopeneffekt des Quecksilbers äussert sich bei den HgBr-Banden zunächst in einer merklichen Verbreiterung

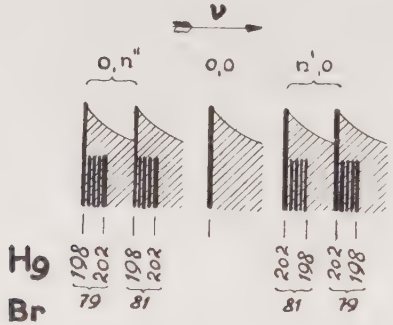


Fig. 5. Zur Quecksilberisotopie von HgBr.

der Kanten. An den Banden der äussersten Gruppe ($n'-n''=+7$) schliesslich lassen sich zwei Maxima[1]) feststellen, die den Quecksilberisotopen 202 und 198 zuerkannt werden (vgl. Tabelle 4). Für eine Berücksichtigung der Quecksilberisotopie spricht auch der Umstand, dass sich dann die in n kubische Kantenformel auf eine quadratische vereinfachen lässt. Figur 5 soll dies erläutern. In stark übertriebenen Verhältnissen ist für je eine Kante links und rechts der (0,0) Kante die Isotopenaufspaltung dargestellt worden. Diesem Schema entsprechend müssen alle rechts von $\nu_{0,0}$ liegenden Kanten ($\nu > \nu_{0,0}$) mit $Hg^{202}Br$, die links von $\nu_{0,0}$ liegenden ($\nu < \nu_{0,0}$) aber mit $Hg^{198}Br$ (in Tab. 4 durch * mar-

[1]) Scharfe Enden einer breiten Kante.

kiert) identifiziert werden[1]). Die Berechtigung dieser Annahme bestätigt sich in den Kantenformeln. Sämtliche Kanten, deren $\nu > \nu_{0,0}$ sind, lassen sich befriedigend durch quadratische Gleichungen (eine für $Hg^{202}Br^{79}$ und eine für $Hg^{202}Br^{81}$) wiedergeben. Wollte man diese Formeln auch auf die übrigen Kanten ($\nu < \nu_{0,0}$) ausdehnen, so würde man durchwegs zu grosse Werte errechnen. Die Abweichungen lassen sich zwar durch Einführung von kubischen Gliedern (n^3) beheben, viel einfacher aber durch Umrechnung von $Hg^{202}Br$ auf $Hg^{198}Br$.

Aus der empirisch ermittelten Kantenformel:

$$\left.\begin{aligned}\nu_{n',n''} = 38574{,}4 + 228{,}5\,(n' + \tfrac{1}{2}) - 186{,}25\,(n'' + \tfrac{1}{2}) \\ - 0{,}950\,(n' + \tfrac{1}{2})^2 - 0{,}975\,(n'' + \tfrac{1}{2})^2\end{aligned}\right\} \; Hg^{202}Br^{81}$$

berechnen sich für die übrigen Isotopenwerte die in Tabelle 7 zusammengestellten Daten.

Tabelle 7.

Kantenformeln für HgBr.

Hg	Br	Berechnet mit	a'	a''	b'	b''	ν_e
202	81	empirisch	228,5	186,25	0,950	0,975	38574,4
*198	81	$\varrho_I = 1{,}0029$	229,15	186,78	0,955	0,981	
202	79	$\varrho_{II} = 1{,}0089$	230,53	187,91	0,967	0,993	
*198	79	$\varrho_I \cdot \varrho_{II} = 1{,}0117$	231,18	188,43	0,973	0,998	

Nur in der Gruppe ($n' - n'' = 7$) können alle 4 Isotopenkanten nebeneinander festgestellt werden (vgl. Tabelle 5).

Das in Figur 6 dargestellte *Intensitätsschema* zeigt den gleichen Aufbau wie dasjenige von HgCl. Ein kleiner Unterschied wird durch die Stellung der (0,0) Kante bedingt, die von (1,0) und (0,1) an Intensität übertroffen wird. Ferner sei auf das Fehlen der (1,2) Kante aufmerksam gemacht. Das Analogon dazu bildet das Ausfallen von (1,1) bei HgCl.

3. *Quecksilberjodid* (HgJ) hat zwischen $\lambda\lambda$ 2800 und 2500 A ein unentwirrbares System von Banden, die am langwelligen Ende nach Violett, am kurzwelligen aber nach Rot abschattiert sind. In der Mitte bilden sich Gruppen von starken, linienartigen Kanten, die keine ersichtliche Abschattierung zeigen. Das Ganze macht einen durchaus regellosen Eindruck, der wahrscheinlich durch Überlagerung zweier entgegengesetzt abschattierter Bandensysteme zustande kommt. Die langwelligen Kanten, die gewisse

[1]) Die sehr schwache Isotope Hg^{204} dürfte ausser Betracht fallen.

Regelmässigkeiten aufweisen, verlieren sich in den Ausläufern eines bei λ 3100 Å beginnenden, nach Violett abschattierten Spektrums der Klasse II (vgl. unter Abschnitt II). Von einer Wiedergabe der gemessenen Werte wird abgesehen.

4. *Cadmiumjodid* (CdJ). Von den Cadmium- und Zinkhalogeniden zeigt CdJ dasjenige Bandensystem, das am meisten den Spektren von HgCl und HgBr gleicht. Wie diese, besteht es

n′ \ n″	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 →
0	6	8	7	4	3	3	3	.	.		
1	7	4	—	4	5	4	4	3	.	.	
2	6	3	5	4	4	2	4	4	3	.	.
3	5	5	3	4	4	3	—	2	3	.	.
4	3	5	2	4	3	2	[ ]	—			.
5		4	4	1	2	[ ]		2	2		
6		1	4	—	1	0	3				
7			2	3	1	3		2			
8			1	3	2						
9				1	3	0					
10					2	2					
11						2	1				
12						1	2	—			
13							1	1	—		
14								1	1	0	
15									1	1	
16										1	
17											1

Fig. 6. Intensitätskantenschema von HgBr.
Die mit [ ] bezeichneten Kanten sind verdeckt.

aus zahlreichen, nach Violett abschattierten Banden, die aber bei längeren Wellen, zwischen $\lambda\lambda$ 3500—3300 Å, liegen (Taf. I, Fig. 4). Die Werte der Bandkanten sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Die Bandkanten genügen der Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} \nu_{n',n''} &= 29530{,}0 + 196{,}6\,(n' + \tfrac{1}{2}) - 178{,}5\,(n'' + \tfrac{1}{2}) \\ &\quad - 0{,}70\,(n' + \tfrac{1}{2})^2 + 0{,}625\,(n'' + \tfrac{1}{2})^2 \end{aligned}\right\} \text{CdJ.}$$

Die starken Abweichungen der langwelligen Kanten (in Tabelle 8 als unsicher bezeichnet) weisen auf die Notwendigkeit einer in n kubischen Formel hin. Eine solche wäre aber zwecklos, solange die *Isotopie von Cadmium* nicht berücksichtigt werden

Tabelle 8. CdJ.

n'	n''	J	S	λ	ν	beob. – ber.	Bemerkung
10	18	1	*ms*	35 16,85	28 426,5	−2	
11	19	1	*ms*	12,95	458,0	+3	
12	20	2	*ms*	09,3	487,5	+6	
13	21	1	*us*	06,4	28 511,0	+4	
14	22	1	*ms*	02,7	541,5	+8	
10	17	1	*us*	34 97,8	28 581,5	−3	
11	18	2	*ms*	93,95	612,5	+3	
12	19	2	*ms*	90,95	637,5	+3	unsicher
13	20	3	*ms*	87,7	664,0	+4	oder [7,13]
14	21	3	*ms*	84,55	690,0	+5	oder [8,14]
9	15	3	*ms*	34 81,2	28 717,5	0	
10	16	3	*ms*	78,2	742,5	+1	
11	17	2	*us*	74,95	769,0	+3	
12	18	2	*uss*	72,0	793,5	+4	
9	14	1	*us*	34 61,9	28 877,5	0	
10	15	1	*us*	59,1	901,0	+1	
4	8	3	*ms*	34 56,35	28 924,0	−4	
5	9	4	*ms*	53,6	947,0	−4	
6	10	3	*ms*	50,6	972,0	−1	
7	11	3	*ms*	48,0	994,0	−1	
8	12	2	*ms*	45,3	29 017,0	0	
9	13	1	*ms*	42,95	036,5	−2	
2	5	2	*us*	34 40,85	29 054,0	0	
3	6	2	*ms*	38,5	074,0	−1	
4	7	3	*us*	34 35,85	29 096,5	0	
5	8	2	*ms*	33,55	116,0	−2	
6	9	2	*ms*	30,95	138,0	−1	
7	10	1	*ms*	28,5	159,0	−1	
8	11	1	*us*	26,0	180,0	0	
1	3	2	*ms*	34 23,1	29 205,0	−1	
2	4	3	*ms*	20,75	225,0	−2	
3	5	3	*ms*	18,5	244,0	−3	
4	6	2	*ms*	16,0	265,5	−1	
5	7	2	*ms*	13,5	287,0	+1	
6	8	1	*ms*	11,5	304,0	−2	
7	9	0	*us*	08,9	326,5	+1	

Tabelle 8 CdJ (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν	beob. − ber.	Bemerkung
0	1	5	*s*	34 04,8	29 362,0	0	
1	2	3	*s*	02,4	382,5	+2	
2	3	4	*ms*	00,35	29 400,5	+1	
3	4	2	*us*	33 98,2	419,0	0	
4	5	1	*us*	96,05	437,5	0	
5	6	0	*uss*	93,5	459,5	+3	
6	7	0	*us*	91,15	480,0	+5	
7	8	0	*us*	89,2	497,0	+3	
8	9	1	*ms*	87,35	513,0	+2	
9	10	1	*ms*	85,6	528,5	−1	
0	0	7	*s*	33 84,4	29 539,0	0	
1	1			82,6	554,5	−2	stark überschattet
2	2				[575,0]		fehlt
3	3	1	*us*	33 79,25	29 584,0	−8	
4	4	2	*s*	76,25	610,0	0	
5	5	2	*s*	74,35	627,0	0	
6	6	3	*ms*	72,25	645,0	+1	
7	7	3	*ms*	70,35	662,0	+1	
8	8	2	*ms*	68,4	679,0	+1	
9	9	2	*ms*	66,55	695,5	0	
10	10	1	*ms*	64,6	712,5	+1	
1	0	5	*ms*	33 62,2	29 734,0	0	
2	1	6	*ms*	60,35	750,5	0	
3	2	5	*ms*	58,3	768,5	+1	
4	3	4	*ms*	56,5	784,5	+1	
5	4	2	*us*	54,8	799,5	0	
6	5	1	*uss*	53,0	815,5	0	
10	9	1	*us*	46, 05	877,5	0	
11	10	2	*ms*	44,25	893,5	+1	
12	11	3	*ms*	42,45	909,5	+2	
2	0	2	*ms*	33 40,85	29 924,0	−4	
3	1	3	*us*	39,0	940,0	−3	
4	2	3	*ms*	37,0	958,5	0	
5	3	4	*ms*	35,45	972,5	−1	
6	4	4	*us*	33,8	987,0	0	
7	5	3	*uss*	32,25	30 001,0	−1	
8	6	2	*uss*	30,65	015,0	−1	

Tabelle 8 CdJ (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν	beob. – ber.	Bemerkung
9	7	2	*uss*	33 29,05	30 030,0	−1	
10	8	1	*uss*	27,5	044,0	−1	
11	9	0	*uss*	25,75	060,0	+1	
4	1	1	*ms*	33 17,4	30 135,5	+1	
5	2	2	*ms*	16,0	148,0	0	
6	3	2	*ms*	14,35	163,0	+2	
7	4	3	*ms*	12,9	176,5	+2	
8	5	3	*us*	11,65	187,5	0	
9	6	3	*us*	10,4	199,0	−2	
10	7	2	*us*	08,7	30 214,5	+1	
11	8	2	*us*	07,35	227,0	+1	
12	9	2	*us*	06,2	237,5	−1	
13	10	1	*uss*	04,8	250,5	−1	
14	11	1	*uss*	03,6	261,5	−2	
15	12	0	*uss*	02,25	273,5	−2	
16	13	0	*uss*	00,85	286,5	−1	
11	7	1	*us*	32 89,3	30 393,0	−2	
12	8	1	*us*	88,2	30 403,0	−3	

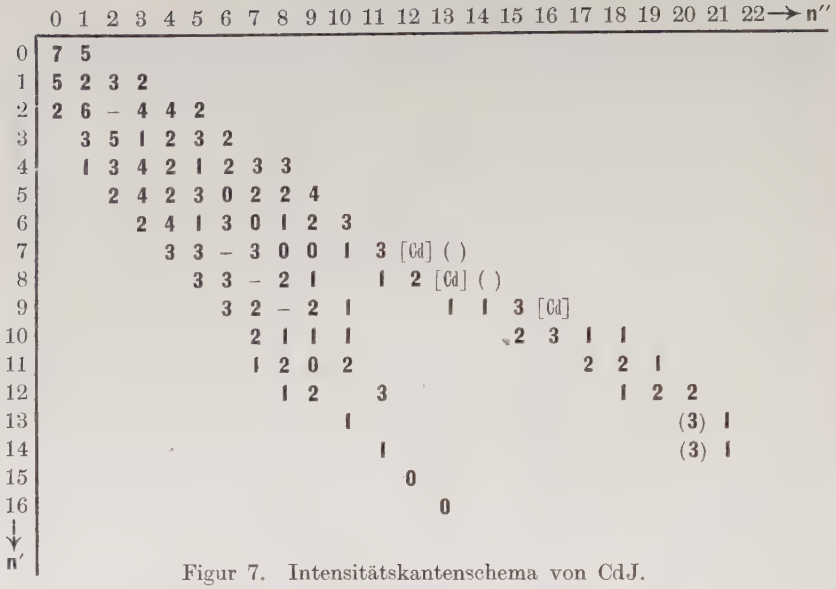
Unidentifizierte Kanten: am langwelligen Ende liegen 3 scharfkantige, nach Violett abschattierte Kanten 3586,3 (0) 3563,2 (3) und 3541,1 (4), die ersichtlich nicht mehr in obiges Kantensystem passen.

Ferner erscheinen alle Cadmiumbogenlinien.

kann. Die Cadmiumisotopen[1]) haben, was Zahl und Stärkeverteilung anbelangt, fast den gleichen Aufbau wie die Quecksilberisotopen. Obwohl die Aufspaltung für $Cd^{110,114}J$ diejenige für $Hg^{198,202}Br$ etwa dreimal übertrifft (vgl. Fig. 10), äussert sie sich nur qualitativ in einer Unschärfe der Bandkanten. Zum Teil ist dies auf die merklich kleinere Dispersion der Quarzprismen zurückzuführen, zum Teil aber auch auf das Bandensystem selbst, dessen äussere Kanten im Vergleich zu den entsprechenden Partien von HgBr und HgCl nur undeutlich erscheinen.

Das in Figur 7 dargestellte *Kantenschema* zeigt die übliche Intensitätsverteilung. Kleine Abnormitäten treten in den Gruppen $(n' - n'' = 0)$ und $(n' - n'' = 1)$ auf, die beide ein deutliches Wiederansteigen der Intensitätswerte aufweisen.

[1]) 110_c, 111_d, 112_a, 113_e, 114_b, 116_f.



Figur 7. Intensitätskantenschema von CdJ.
[Cd] bedeutet, dass die betr. Kante durch eine Cd-Linie verdeckt ist.
Die (Zahlen) gehören möglicherweise an die mit ( ) bezeichneten Stellen.

5. *Cadmiumbromid* (CdBr). Das nach Violett abschattierte Bandensystem besteht aus wenigen starken Gruppen, deren Einzelbanden sich nur undeutlich erkennen lassen. Tabelle 9 enthält die Werte der Bandkanten.

Tabelle 9. CdBr.

n'	n''	J	S	λ	ν	beob. – ber.	Bemerkung
0	3	1	*us*	32 47,2	30 787,0	+1	
1	4	3	*ms*	44,2	815,5	+2	
2	5	2	*us*	41,7	839,0	−1	
3	6	1	*uss*	39,15	863,5	−3	
4	7	1	*uss*	36,55	888,0	−3	
0	2	4	*ms*	32 23,45	31 013,5	0	
1	3	5	*s*	20,8	039,5	0	
2	4	3	*us*	18,2	064,5	−1	
3	5	3	*ms*	15,4	091,5	+2	
0	1	8	*s*	31 99,95	31 241,5	0	
1	2	6	*s*	97,4	266,5	0	stark überschattet
2	3	4	*ms*	94,9	291,0	0	dito.
3	4	2	*us*	92,25	317,0	+2	undeutlich

Tabelle 9 CdBr (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν	beob. – ber.	Bemerkung
0	0	9	s	31 76,65	31 470,5	0	
1	1	(5)		74,3	494,0	−1	sehr undeutl.
2	2	(3)		71,9	518,0	0	dito.
1	0	7	s	31 51,35	31 723,5	0	
2	1	5	s	48,95	747,5	+2	
3	2	3		46,65	770,5	+2	sehr undeutl.
4	3	0		44,6	791,5	+2	dito.
2	0	2	us	31 26,5	31 975,5	+1	
3	1	3	us	24,45	996,5	+1	
4	2	1	uss	22,7	32 014,5	−2	

Einige weitere schwache, aber scharfe Kanten bei $\lambda\lambda$ 3095,1 (3) 3092,5 (1) 3075,4 (0) scheinen anderen Ursprungs zu sein.
Ferner erscheinen alle Cadmiumbogenlinien.

Die Kantenformel lautet:

$$\left.\begin{aligned} \nu_{n',n''} = 31458{,}3 + 254{,}5\,(n'+\tfrac{1}{2}) - 230{,}0\,(n''+\tfrac{1}{2}) \\ - 0{,}75\,(n'+\tfrac{1}{2})^2 + 0{,}50\,(n''+\tfrac{1}{2})^2 \end{aligned}\right\} \mathrm{CdBr}$$

Dass weder die Cadmium- noch die Bromisotopie beobachtet werden konnte, ist nach dem über CdJ Gesagten nicht verwunderlich. Beide Isotopeneffekte sind von der Grössenordnung desjenigen von CdJ (vgl. Fig. 10). Ausserdem fehlen die Banden hoher Laufzahl, bei denen sich die Isotopie am grössten auswirkt.

6. *Zinkjodid* (ZnJ). Nach Lage und Aussehen ähnelt das Bandensystem von ZnJ ausserordentlich demjenigen von CdBr. Die in Tabelle 10 zusammengestellten Kanten genügen folgender Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} \nu_{n',n''} = 30117{,}6 + 248{,}2\,(n'+\tfrac{1}{2}) - 223{,}4\,(n''+\tfrac{1}{2}) \\ - 0{,}70\,(n'+\tfrac{1}{2})^2 + 0{,}75\,(n''+\tfrac{1}{2})^2 \end{aligned}\right\} \mathrm{Zn^{64}J}$$

In der $(n' - n'' = -3)$ Gruppe lässt sich der *Zinkisotopeneffekt* nachweisen. Zink hat die Atomgewichte 64, 66, 68 und 70, von denen 64 und 66 stark überwiegen (chemisches Atomgewicht = 65,35). Dementsprechend dürfen wir in der Isotopenformel $M_1 = 64$, $M_2 = 66$ und $M' = 127$ (Jod) setzen und erhalten für $\varrho - 1 = 0{,}01$. Schreiben wir obige Kantenformel der stärkeren Isotope ($Zn^{64}J$) zu, so berechnet sich daraus für die in Tabelle 10 mit * bezeichneten Kanten ($Zn^{66}J$) folgende Formel:

$$\left.\begin{aligned} \nu_{n',n''} = 30117{,}6 + 245{,}7\,(n'+\tfrac{1}{2}) - 221{,}2\,(n''+\tfrac{1}{2}) \\ - 0{,}69\,(n'+\tfrac{1}{2})^2 + 0{,}73\,(n''+\tfrac{1}{2})^2 \end{aligned}\right\} \mathrm{Zn^{66}J}$$

Tabelle 10. ZnJ.

n'	n''	J	S	λ	ν	beob. – ber.	Bemerkung
0	3	0	*us*	33 92,6	29 467,5	–1	
0	3	1	*uss*	91,7	475,5*	0	undeutlich
1	4	1	*us*	89,2	29 497,0	–1	
1	4	2	*us*	88,2	506,0*	+2	undeutlich
2	5	2	*us*	85,75	29 527,0	–1	
2	5	2	*us*	85,0	533,5*	0	
3	6	2	*us*	82,35	29 557,0	0	
3	6	3	*us*	81,6	563,5*	+1	
4	7	1	*ms*	79,2	29 584,5	–3	
4	7	1	*us*	78,5	90,5*	–1	
5	8	1	*ms*	75,15	29 620,0	+3	
5	8	0	*uss*	74,4	26,5*	+5	undeutlich
6	9	00	*ms*	72,1	29 646,5	0	
0	2	4	*ms*	33 67,35	29 688,5	+1	
1	3	6	*ms*	54,3	29 716,0	0	
2	4	5	*ms*	61,2	743,5	0	
3	5	5	*ms*	57,95	771,5	0	
4	6	3	*mr.*	54,85	799,0	–1	
5	7	1	*ms*	51,35	830,0	+2	
6	8	0	*us*	48,3	857,5	+1	undeutlich
6	8	0	*us*	47,8	862,0*	+3	dito.
0	1	8	*s*	33 42,65	29 908,0	0	
1	2	6	*s*	39,5	936,0	+2	
2	3	5	*ms*	36,5	963,0	+2	
3	4	4	*ms*	33 33,6	29 989,0	+2	
4	5	1	*us*	30,8	30 014,0	0	
5	6	2	*ms*	27,8	041,5	0	
0	0	10	*s*	33 18,05	129,5	0	
1	1	7		15,0	157,0	+2	stark überschattet
1	0	7	*s*	32 91,1	376,5	0	
2	1	6	*us*	88,6	399,5	–1	
3	2	5	*us*	86,0	423,5	0	
2	0	0	*us*	32 64,7	622,0	0	
3	1	1	*us*	62,7	640,5	–4	
4	2	1	*ms*	59,9	667,0	+1	
5	3	1	*us*	57,8	686,5	–2	

* bedeutet Zn(66)J, im andern Fall Zn(64)J.

Eine schwache Gruppe mit scharfer Kante bei λ 3236,0 (2) und scharfem Maximum bei λ 3234,4 scheint andern Ursprungs zu sein.

Ferner erscheinen alle Zinkbogenlinien.

n′ \ n″	0	1	2	3	4	5	6	7
0	9	8	4	1				
1	7	8	6	5	2			
2	2	5	3	4	3	2		
3		3	3		2	3	1	
4			1	0				1

Fig. 8.
Intensitätskantenschema von CdBr.

n′ \ n″	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	10	8	4	0						
1	7	7	6	6	1					
2	0	6		5	5	2				
3		1	5		4	5	3			
4			1			1	3	1		
5				1			2	1	1	
6									0	0

Fig. 9.
Intensitätskantenschema von ZnJ.

In Figur 8 und 9 sind die *Intensitätskantenschemen* von ZnJ und CdBr dargestellt, die keiner weiteren Bemerkung bedürfen.

7. *Zinkbromid* (ZnBr), *Zinkchlorid* (ZnCl) und *Cadmiumchlorid* (CdCl) zeigen keine oder nur zweifelhafte Banden der Klasse I (zwischen $\lambda\lambda$ 3400—2900) (vgl. Tab. 2). Eine Gesetzmässigkeit kann nicht erkannt werden.

Bandenträger. Da sowohl Kanten- wie Isotopenformel auf der Annahme zweiatomiger Moleküle beruhen, kommt als Träger dieser Banden der Klasse I das zweiatomige Metallhalogenid in Frage. In Anlehnung an Untersuchungen von Mulliken[1]) und von Terenin[2]) wird man sich den Zerfall der chemisch dreiatomigen Salze folgendermassen vorstellen:
$2\,MeHal_2 = MeHal$ + angeregtes Metall + unangeregtes Halogen (3).

Dass die Bandensysteme der Quecksilber-Cadmium- und Zinkhalogenide, so weit sie hier analysiert werden konnten, nach Violett abschattiert sind, bestätigt sehr schön eine von Ludloff aufgefundene Regel[3]). Nach dieser müssen nämlich die Spektren von Molekülen mit ungerader Elektronenzahl Violettabschattierung zeigen und vice-versa.

Isotopeneffekt. Als Abschluss dieses Kapitels möge eine Übersicht über die Isotopenaufspaltungen Platz finden, wie diese sich in den Oszillationsbanden der Quecksilber-Cadmium- und Zinkhalogenide widerspiegeln. Da es dabei wesentlich auf eine Abschätzung der Grössenordnung ankommt, so kann man unter Vernachlässigung der in n quadratischen Glieder (b' und $b'' = 0$)

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. (2) **26**, 1, 1925.
[2]) A. Terenin, Zeitschr. f. Phys. **49**, 865, 1928, und ebenda **44**, 713, 1928.
[3]) H. Ludloff, Naturw. **14**, 981, 1926, und **15**, 409, 1927.

und bei Benützung ganzer Quantenzahlen von folgender Näherungsformel für die Isotopenaufspaltung $\Delta\, \nu$ ausgehen.

$$\Delta\, \nu = \nu_2 - \nu_1 = (\varrho - 1)\,(a'_0\, n' - a_0''\, n'')^{1}).$$

Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die Isotopengewichte M_1 und M_2. Beschränken wir uns auf Nullkanten, indem wir z. B. $n'' = 0$ setzen, so erhalten wir einfach:

$$\Delta\, \nu = \nu_2 - \nu_1 = (\varrho - 1) \cdot a' n'$$

Der Isotopenfaktor ϱ berechnet sich aus den Aston'schen Massenspektrogrammen, die Konstanten a' aus den Kantenformeln. Für 5 von 9 Salzen, nämlich für HgCl, HgBr, CdJ, CdBr und ZnJ kennen wir diese Formeln und damit auch die zugehörigen a'. Um aber auch die Werte der übrigen 4 Salze wenigstens ungefähr zu erhalten, kann man folgendermassen vorgehen. Nach Kratzer[2]) ist die Kernschwingungskonstante $a = \frac{\alpha}{\sqrt{\mu}}$, wo α ein Proportionalitätsfaktor und $\mu = \frac{1}{M} + \frac{1}{M'}$ (M und M' sind die Gewichte der Molekülkomponenten) bedeutet. Unter der Annahme, dass der Faktor α für ähnliche Salze angenähert konstant bleibt, gilt dann:

$$a_1 : a_2 = \frac{1}{\sqrt{\mu_1}} : \frac{1}{\sqrt{\mu_2}}.$$

Nach dieser Proportion können wir z. B. a für HgJ (im folgenden kurz mit a_{HgJ} bezeichnet) aus a_{CdJ} oder a_{HgBr} berechnen. CdJ und HgBr stehen HgJ offenbar am nächsten. Die so errechneten Werte sind in Tabelle 11 angeführt.

Tabelle 11.

Salz	a'	$\frac{1}{\sqrt{\mu}}$	a_x
HgBr	340	0,182	200
HgJ	230	0,132	
CdJ	x	0,114	180

Als Mittelwert erhält man aus Tabelle 11 für $a_{HgJ} = 190$. Auf analoge Weise findet man $a_{CdCl} = 330$, $a_{ZnCl} = 360$, $a_{ZnBr} = 290$.

[1]) Zwischen den mit $(n + \frac{1}{2})$ berechneten a und den mit $(n + 0)$ berechneten a_0-Werten besteht die einfache Beziehung $a_0 = a - b$. Da wir die b vernachlässigen, dürfen wir $a_0 = a$ setzen. Der dadurch begangene Fehler ist durchwegs kleiner als 1%.

[2]) A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. **3**, 289, 1920, und Ann. d. Phys. **67**, 127, 1923.

Der Fehler wird maximal 10% betragen, bei a_{ZnCl} sicher erheblich weniger[1]).

Unter Benützung dieser Zahlenwerte sind in Figur 10 die Isotopenaufspaltungen für gleiche Kanten ($n' = 5$, $n'' = 0$) dargestellt worden. Die Stärke einer Linie entspricht der ungefähren Häufigkeit der betreffenden Isotope. Die durch Pfeile hervorgehobenen Isotopenaufspaltungen konnten quantitativ festgestellt werden.

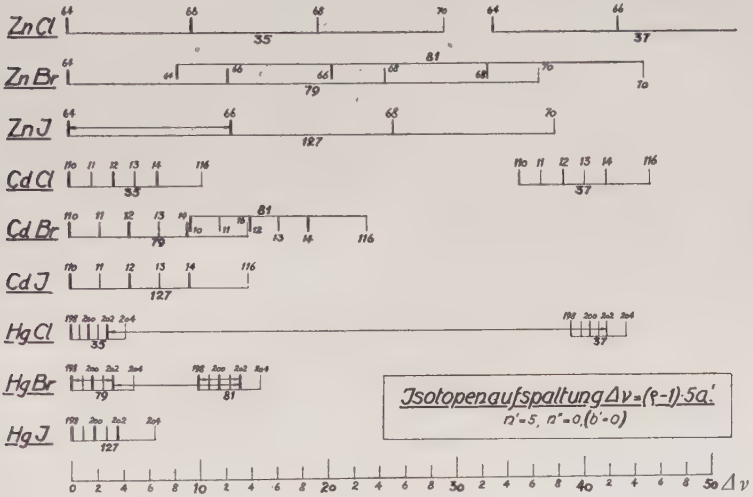


Fig. 10. Isotopenaufspaltungen bei den Hg-, Cd- und Zn-Halogeniden.

Da für die Auflösung nicht $\Delta\nu$, sondern $\Delta\lambda = \frac{\Delta\nu}{\nu^2} \cdot 10^8$ Å massgebend ist, so liegen die Verhältnisse für die langwelligen Spektren der Cadmium- und Zinkhalogenide wesentlich günstiger. Bei λ 3300 Å entsprechen 10 ν rund 1,1 Å, bei λ 2500 Å, also im Gebiete der Quecksilberhalogenidbanden, nur 0,6 Å. Wenn trotzdem gerade an den Kanten von HgCl und HgBr der Isotopeneffekt am deutlichsten nachgewiesen werden konnte, so liegt das vor allem an der Quarzdispersion (vgl. Tabelle 1), zum Teil aber auch an den Bandensystemen selbst, die bei den Quecksilberhalogeniden besonders weit ausgedehnt sind. Bei den Cadmium- und Zinkhalogeniden müssen Gitteraufnahmen das noch Fehlende nachholen.

[1]) Nach einer von B. Rosen empirisch gefundenen Regel (Naturw. **14**, 978, 1926), die von R. Mecke erfolgreich auf Halogensalze angewandt worden ist (Zeitschr. f. Phys. **42**, 390, 1927), gilt $a \cdot \sqrt{Z_1 \cdot Z_2}$ = konstant, wo Z_1 und Z_2 die Ordnungszahlen der Molekülkomponenten bedeuten. Die so errechneten a-Werte stimmen aber eher schlechter als die obigen.

II. Bandensysteme der Klasse II.

Der augenfälligste Unterschied der Bandensysteme der Klasse II gegenüber denjenigen der Klasse I besteht in der Gliederung. Am besten kommt einem diese beim Vergleich der Spektren I und II von Quecksilberchlorid (Tafel I, Fig. 1) zum Bewusstsein. Die mit römisch I bis IX bezeichneten Bandengruppen von System II scheinen durchaus denjenigen von System I (für die $n' - n'' =$ konstant gilt) zu entsprechen. Bei grösserer Dispersion aber lösen sich die schärfsten der scheinbaren Banden von System II in zahlreiche Unterbanden auf[1]). Die scheinbare Bande entpuppt sich somit als Gruppe von Einzelbanden (im Folgenden Untergruppe genannt), die scheinbare Gruppe als Bandensystem (besser Obergruppe genannt)[2]). Die Annahme, dass wir Bandensysteme dreiatomiger Moleküle vor uns haben, liegt nahe. In diesem Sinne sollen die Symbole $HgHal_2$ verstanden werden. Wie weit für Spektren dieser Art die Deslandres'schen Gesetze gelten, soll von Fall zu Fall geprüft werden.[3])

1. *Quecksilberchlorid* ($HgCl_2$). Das Bandensystem von $HgCl_2$ ist nicht sehr gut, vor allem sehr ungleich ausgebildet. Aus den in Tabelle 12 gegebenen Daten[4]) erkennt man, dass von 9 Obergruppen (I bis IX) vor allem 4, nämlich V, VI, VIII und IX, gut ausgebildet sind. In diesen wiederum zeigt nur je eine Untergruppe, immer diejenige mit der Laufzahl 2, Auflösung in Einzelbanden. Diese 4 Untergruppen lassen sich zwar so anordnen, dass die Differenzen der Schwingungszahlen annähernd Deslandres'sche Progressionen bilden. Von einer sicheren Einordnung kann jedoch bei der Unvollständigkeit des Bandensystems nicht die Rede sein. Wenn es aber gelingen sollte, auch die übrigen

---

[1]) Dass es sich nicht etwa um Bandenlinien handelt, geht aus der Breite, vor allem auch aus den relativ grossen, regelmässig verteilten Abständen dieser Unterbanden hervor.

[2]) Normale (d. h. zweiatomige) Bandensysteme werden, was ihre gegenseitige Lage anbetrifft, durch die Elektronenkonfiguration geregelt. Dass dies für die Obergruppen nicht zutrifft, sondern dass hier vielmehr Kernschwingungen massgebend sind, wird sich aus dem nachfolgend Gesagten ergeben.

[3]) Über empirische Gesetzmässigkeiten an Oszillationsbanden mehr als zweiatomige Moleküle findet sich m. W. in der ganzen Literatur sehr wenig. Eine Ankündigung von R. Mecke (Phys. Zeitschr. XXVIII, p. 479, 1927), diesen Gegenstand zusammenfassend behandeln zu wollen, ist bis jetzt leider unerfüllt geblieben.

[4]) Diese beziehen sich hier wie im Folgenden immer auf die Kanten.

Tabelle 12. $HgCl_2$.

Nummer [1])	S	J	λ	ν	Bemerkung
	ms	1	29 13,1	34 317,5	
	ms	0	10,7	46,0	
	us	0	08,2	75,5	
	us	0	06,7	93,0	
I_1	*us*	0	05,1	344 12,0	sehr undeutlich
	s	1	03,5	31,5	
	ms	0	02,5	43,0	
	ms	0	01,7	52,5	
	uss	0	28 99,9	74,0	
	ms	1	99,0	84,5	
		1	28 91,55	345 73,5	
		0	89,55	97,5	
		0	88,5	346 10,0	
		0	87,35	23,5	
II_1		1	85,7	43,5	
		1	84,15	62,0	
		1	82,4	83,0	
		1	81,55	93,5	
		1	80,8	347 02,5	
(II_2)		2	28 79,0	347 24,0	unaufgelöste Gruppe
			.....	.....	
	ms	2	28 70,0	348 33,0	
	ms	2	68,6	50,0	
	ms	2	67,4	64,5	
III_1	*ms*	3	66,1	80,5	
	ms	2	64,6	98,5	
	us	1	63,3	349 15,0	
	s	1	61,9	31,0	
	uss	0	60,0	55,5	
(III_2)	*ms*	2	28 58,2	349 76,0	unaufgelöste Gruppe
			.....	.....	
(IV)	zwischen $\lambda\lambda$ 2850 – 2820 sehr diffuse Gruppe				
V'_1	(*ms*	3	28 13,2	355 36,5)	unsicher
V_1	*s*	4	12,4	49,0	unaufgelöste Gruppe
			.....	.....	
	s	3	28 05,4	356 35, 0	Hg-Linien
			.....	.....	
V_2	*us*	1	01,2	88,5	
	us	1	00,25	357 01,0	
	us	1	27 99,35	12,0	

[1]) Römische Zahlen bezeichnen die Obergruppen, arabische die Untergruppen.

Tabelle 12. $HgCl_2$ (Fortsetzung).

Nummer	S	J	λ	ν	Bemerkung
VI'_1	*ms*	3	27 92,15	358 04,0	
VI_1	*ms*	5	90,3	28,0	unaufgelöste Gruppe
			.....	.....	
	s	4	27 83,8	359 11,5	
	us	3	83,0	22,0	
	us	2	82,1	33,5	
VI_2	*us*	2	81,0	47,5	
	us	2	80,0	60,5	
	ms	1	79,1	72,5	
	us	1	78,3	82,5	
	us	2	77,3	95,5	
	uss	2	27 75,9	360 13,5	
VI_3	*uss*	1	75,0	26,0	sehr diffus
	uss	1	73,8	41,0	
			.....	.....	
(VII)			.....	.....	?
	uss	1	27 48,5	363 72,0	
VIII_1	*uss*	0	86,5	86,0	sehr diffus
	uss	0	99,0	99,0	
			.....	.....	
	s	3	27 42,2	364 56,5	
$VIII'_2$	*s*	2	41,65	63,5	
	s	2	41,25	69,0	
	s	5	27 40,9	364 73,5	
	s	4	40,4	80,0	
	s	4	39,9	87,0	
	ms	3	39,3	95,0	
VIII_2	*ms*	3	27 38,7	365 03,0	
	ms	2	37,9	13,5	
	ms	2	37,2	23,0	
	us	1	36,5	32,0	
			.....	.....	
	uss	2	27 35,4	365 47,0	
VIII_3	*uss*	2	35,0	53,0	sehr diffus
			.....	.....	
IX_1					?
	ms	2	27 21,25	367 37,0	
IX'_2	*ms*	2	20,9	41,5	
	us	1	20,5	47,0	
	uss	1	20,0	54,0	

Tabelle 12 $HgCl_2$ (Fortsetzung).

Nummer	S	J	λ	ν	Bemerkung
IX_2	s	4	27 19,5	367 60,5	
	ms	3	19,2	64,5	
	ms	3	18,75	71,0	
	us	2	18,4	75,5	
	s	2	17,65	85,5	
	us	1	17,1	93,0	
	us	1	16,4	368 02,5	
	us	1	15,7	12,0	
			.....	.....	

Unter- und Obergruppen scharf zu erhalten, so wird sich gerade dieses Spektrum dank seines einfachen Aufbaues zur Auffindung von Gesetzmässigkeiten eignen. Es hat fast den Anschein, als ob die Unschärfe nur auf Isotopenaufspaltung beruhe. In diesem Zusammenhang sei auf die in Tabelle 12 mit ′ bezeichneten Gruppen hingewiesen. Besonders $VIII_2'$ und IX_2' sehen ganz wie schwache Isotopenkanten (Cl^{37}) von VIII_2 und IX_2 aus.

2. *Quecksilberbromid* ($HgBr_2$). Viel besser, aber weniger übersichtlich, ist das Spektrum von $HgBr_2$ ausgebildet (Tafel II, Fig. 1). Die Obergruppen scheinen zu fehlen. Statt dessen beobachtet man eine grosse Zahl von Untergruppen (in Tabelle 13 durchgehend numeriert), die in eben noch trennbare Einzelbanden aufgelöst sind. Die Werte finden sich in Tabelle 13.

Tabelle 13. $HgBr_2$.

Nummer	S	J	λ	ν	Bemerkung
1	us	0	29 38,1	340 25,5	unsicher
2	us	1	29,4	341 26,5	
	ms	2	28,9	32,5	Maximum
3	us	2	21,9	342 14,5	
	us	3	21,25	22,0	Maximum
	us	1	20,75	27,5	
	us	1	20,2	34,0	
	us	1	19,8	39,0	
	us	1	19,1	47,0	
	us	1	17,9	61,0	
	ms	1	16,8	74,0	

Tabelle 13. $HgBr_2$ (Fortsetzung).

Nummer	S	J	λ	ν	Bemerkung
4	*s*	3	29 14,25	343 04,0	sehr undeutlich
	us	2	13,8	09,5	
	us	1	13,5	13,0	
	us	1	13,0	19,0	
	us	1	12,4	26,0	
	us	1	11,9	32,0	
	us	1	11,4	37,5	
	uss	0	10,9	43,5	
5	*ms*	4	29 06,5	343 95,5	Maximum
	us	5	06,1	344 00,5	
	ms	3	05,1	12,0	
	ms	3	04,3	21,5	
5′	*us*	2	29 03,3	344 33,5	undeutlich
	us	1	02,2	46,5	
	us	1	01,3	57,0	
	us	1	28 99,9	74,0	
6	*s*	5	28 98,85	344 86,5	
	ms	5	98,3	93,0	Maximum
	us	4	97,85	98,5	
	us	3	97,3	345 05,0	undeutlich
	us	3	96,4	15,5	
	us	2	95,6	25,0	undeutlich
	us	2	95,15	30,5	dito.
	ms	2	94,5	38,0	Hg-Linie
	us	1	92,7	59,5	undeutlich
	us	1	91,7	71,5	
7	*s*	6	28 91,0	345 80,0	
	ms	5	90,4	87,0	
	ms	5	89,7	95,5	
	ms	4	88,7	346 07,5	
	ms	2	87,75	19,0	undeutlich
8	*s*	6	28 83,7	346 67,5	undeutlich
	us	4	83,1	74,5	
	ms	5	82,0	88,0	
	ms	4	81,25	97,0	
8′	*us*	3	28 80,4	347 07,0	
	us	2	79,4	19,5	
	ms	2	78,5	30,0	
	us	2	77,85	38,0	
	us	1	76,9	49,5	
	us	2	76,05	59,5	

Tabelle 13. $HgBr_2$ (Fortsetzung).

Nummer	S	J	λ	ν	Bemerkung
9	*s*	7	2875,5	34766,5	
	us	8	75,3	69,0	Maximum
	us	4	74,9	73,5	
	us	4	74,25	81,5	
	us	3	73,6	89,5	
	uss	3	72,7	34800,5	
	us	3	72,05	08,0	
	us	3	71,2	18,5	
	us	2	70,5	27,0	undeutlich
	us	2	69,7	36,5	
10	*ms*	4	2868,15	34855,5	
		5	67,8	59,5	Maximum
	ms	4	67,4	64,5	
	ms	4	66,6	74,5	
	us	3	65,9	83,0	
	us	2	64,9	95,0	
	uss	2	64,05	34905,5	
	uss	1	63,2	15,5	
	uss	1	62,2	28,0	undeutlich
	uss	2	61,6	35,5	
11	*ms*	3	2861,3	34939,0	
	ms	3	60,8	45,0	
	us	2	59,9	56,0	
	us	1	59,1	66,0	undeutlich
	us	2	58,35	75,0	
					Hg-Linie
	uss	1	56,0	35003,5	
	uss	1	55,1	15,0	undeutlich
	uss	2	54,1	27,0	
12	*ms*	4	2853,3	35037,0	
	ms	5	53,05	40,0	Maximum
	ms	3	52,3	49,0	
	uss	2	51,6	58,0	
13			[2847,7]		Hg-Linie
	us	2	46,8	35117,0	
	us	3	46,3	23,0	
	us	3	45,65	31,0	sehr diffus
	us	3	44,9	40,5	
	us	2	44,2	49,0	

Tabelle 13. $HgBr_2$ (Fortsetzung).

Nummer	S	J	λ	ν	Bemerkung
14	*us*	2	40,05	352 00,5	
	ms	3	39,6	06,0	
	us	3	38,9	14,5	
	us	2	38,2	23,5	
			.....	.....	
	us	2	36,3	47,0	diffus
15	*ms*	3	28 33,7	352 79,0	
	ms	3	33,3	84,0	
	us	2	32,7	91,5	
	us	1	31,8	353 03,0	undeutlich
	us	2	31,3	09,0	
	us	2	30,8	15,5	
	us	2	29,9	26,5	
	us	1	29,4	33,0	
16	*ms*	2	28 27,45	353 57,0	
	us	2	26,9	64,0	
			.....	.....	
	uss	2	24,85	89,5	
	us	3	24,2	98,0	
†					
17	*ms*	3	28 18,0	354 75,5	
	us	(3)	17,5	82,0	undeutlich
18	*s*	3	11,6	355 56,5	
	s	4	11,0	64,0	
19	*ms*	3	[28 06,8]		Hg-Linie
			05,8	356 30,0	
			[04,5]		Hg-Linie
20	*uss*	0	28 00,1	357 02,5	
	uss	1	27 99,6	09,0	
21	*s*	2	97,35	37,5	
	s	3	96,65	46,5	
22	*ms*	1	94,5	74,0	
	uss	1	93,5	87,0	
23	*s*	3	91,8	358 08,5	
	ms	4	91,0	19,0	
24	*uss*	1	89,8	358 34,5	
	uss	2	89,05	44,0	

Tabelle 13. $HgBr_2$ (Fortsetzung).

Nummer	S	J	λ	ν	Bemerkung
25	*us*	2	86,3	358 79,5	
	us	3	85,6	88,5	
26	*uss*	2	80,4	359 55,5	diffus
27	*uss*	2	76,9	360 01,0	dito.
28	*uss*	1	74,6	360 30,5	dito.
	uss	2	73,4	46,0	
29	*uss*	2	68,7	361 07,5	dito.
30	*ms*	2	27 64,2	361 66,0	
	ms	3	63,35	77,5	
31			[59,8]		Hg-Linie
	ms	2	58,8	362 37,0	
32	*us*	2	55,75	362 77,0	
33	*ms*	3	27 51,45	363 33,5	
	ms	4	50,4	47,5	
34	*ms*	3	47,1	91,5	
	ms	4	46,1	364 04,5	
35	*us*	2	42,7	49,5	
	uss	3	41,7	63,0	
36	*ms*	2	38,5	365 05,5	
	ms	3	37,5	19,0	
37	*ms*	2	34,45	59,5	
	us	3	33,35	74,5	
38	*us*	1	30,4	366 14,0	
	us	2	29,3	28,5	
			.....	.....	

† Nach Gruppe 16 hört die Auflösung in Einzelbanden völlig auf. Dagegen können die Gruppen, meist als Doppelkanten (Dublette?), bis über λ 2700 Å verfolgt werden, wo sie schliesslich mit dem Spektrum von HgBr verschmelzen.

Während sich 3 bis 4 aufeinanderfolgender Untergruppen zwanglos in ein gemeinsames Kantenschema einordnen lassen, gelingt dies für einen grösseren Gruppenkomplex nicht. Die Ur-

sache hiervon liegt zweifellos in einer gegenseitigen Überlagerung der Obergruppen. Figur 11 soll dies schematisch erläutern. Während bei $HgCl_2$ die Obergruppen (I, II und III) weit auseinanderliegen, rücken sie bei $HgBr_2$ so nahe an- oder übereinander, dass der Eindruck einer einzigen, langen Gruppe vorgetäuscht wird (Fig. 11). Eine Trennung der verschiedenen Obergruppen wird durch die Auflösung in Einzelbanden verwischt.

Gegen das kurzwellige Ende wird das Bandensystem von $HgBr_2$ merklich unschärfer. Die Unschärfe nimmt aber durchaus nicht einfach mit wachsender Laufzahl zu. Fast periodisch

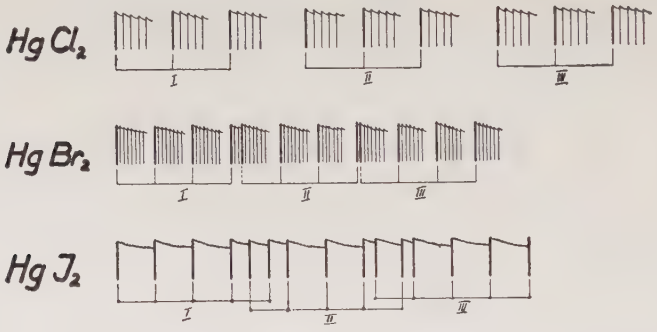


Fig. 11. Anordnung der Obergruppen bei $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2.

tauchen nach unscharfen Gruppen wieder scharfe Kanten auf. Auch hier dürfte der Isotopeneffekt der Urheber sein.

3. *Quecksilberjodid* (HgJ_2). Bei den Banden von HgJ_2 (Tafel II, Fig. 2) findet eine weitgehende Überlagerung der Obergruppen statt, die in Figur 11 schematisch skizziert ist. Da aber hier die Untergruppen nicht mehr in Einzelbanden aufgelöst sind[1]), lassen sich die Obergruppen ermitteln, am langwelligen Systemkopf etwas unsicher, von Gruppe IV an aber einwandfrei. In Tabelle 14 können so fast sämtliche Gruppenkanten einer bestimmten Ober- und Untergruppe (durch römische und arabische Zahlen numeriert) zugeordnet werden.

Dass dieser Numerierung — im Gegensatz zu derjenigen von $HgCl_2$ und $HgBr_2$ — eine physikalische Gesetzmässigkeit zu Grunde liegt, erkennt man aus dem in Figur 12 dargestellten Gruppenkantenschema. Die konstanten Differenzen $\Delta\,\nu$ der Schwingungszahlen in je einer Horizontal- oder Vertikalreihe

[1]) Dass die Einzelbanden vorhanden sein müssen, darf im Hinblick auf die analog gebauten Spektren von $HgCl_2$ und besonders von $HgBr_2$ bestimmt angenommen werden.

Tabelle 14. HgJ_2.

Nummer[1])	S	J	λ	ν	Bemerkung
I, 1	*s*	3	30 83,7	32 419,5	
I, 2	*s*	4	72,6	536,5	
I, 3	*s*	4	61,9	650,0	
II, 3	*s*	5	61,0	659,5	
I, 4	*s*	4	51,5	761,5	
II, 4	*ms*	3	50,6	771,0	
III, 4	*s*	5	49,5	783,0	
I, 5	*s*	4	41,4	870,0	
I, 6	*ms*	1	31,75	974,5	
III, 6	*s*	2	29,7	997,0	
IV, 6	*s*	3	28,1	33 014,5	
(II, 7)			[21,5]		Hg-Linie
III, 7	*s*	1	20,05	33 102,5	
IV, 7	*s*	1	18,55	119,0	
II, 8	*us*	1	12,2	188,5	
III, 8	*ms*	2	11,2	199,5	
V, 8	*s*	4	07,3	243,0	
IV, 9	*s*	1	00,35	319,5	
V, 9	*s*	5	29 98,4	341,5	
IV, 10	*ms*	2	91,85	414,5	
V, 10	*s*	3	89,8	437,5	
VI, 10	*ms*	3	87,35	464,5	
IV, 11	*s*	3	83,6	507,0	
V, 11	*s*	2	81,45	531,0	
VI, 11	*s*	4	29 79,0	33 558,5	
VII, 11	*us*	1	76,3	89,0	
VI, 12	*s*	4	70,85	33 650,5	
VII, 12	*us*	1	68,25	680, 0	
VIII, 12	*uss*	1	65,5	711,5	oder V, 13
VI, 13	*ms*	2	63,05	739,0	
VII, 13	*s*	3	60,2	771,5	
VIII, 13	*us*	2	57,45	803,0	
VI, 14	*us*	1	55,35	827,0	
VII, 14	*s*	3	52,6	858,0	
		3	52,3	862,0	undeutlich
VIII, 14	*ms*	1	49,7	892,0	
VII, 15	*us*	2	45,15	944,0	
		2	44,7	949,5	
VIII, 15	*us*	1	42,25	977,5	
		2	41,8	983,0	undeutlich
VII, 16	*us*	3	37,9	34 028,0	
		3		032,5	

[1]) Römische Zahlen bezeichnen die Obergruppen, arabische die Untergruppen.

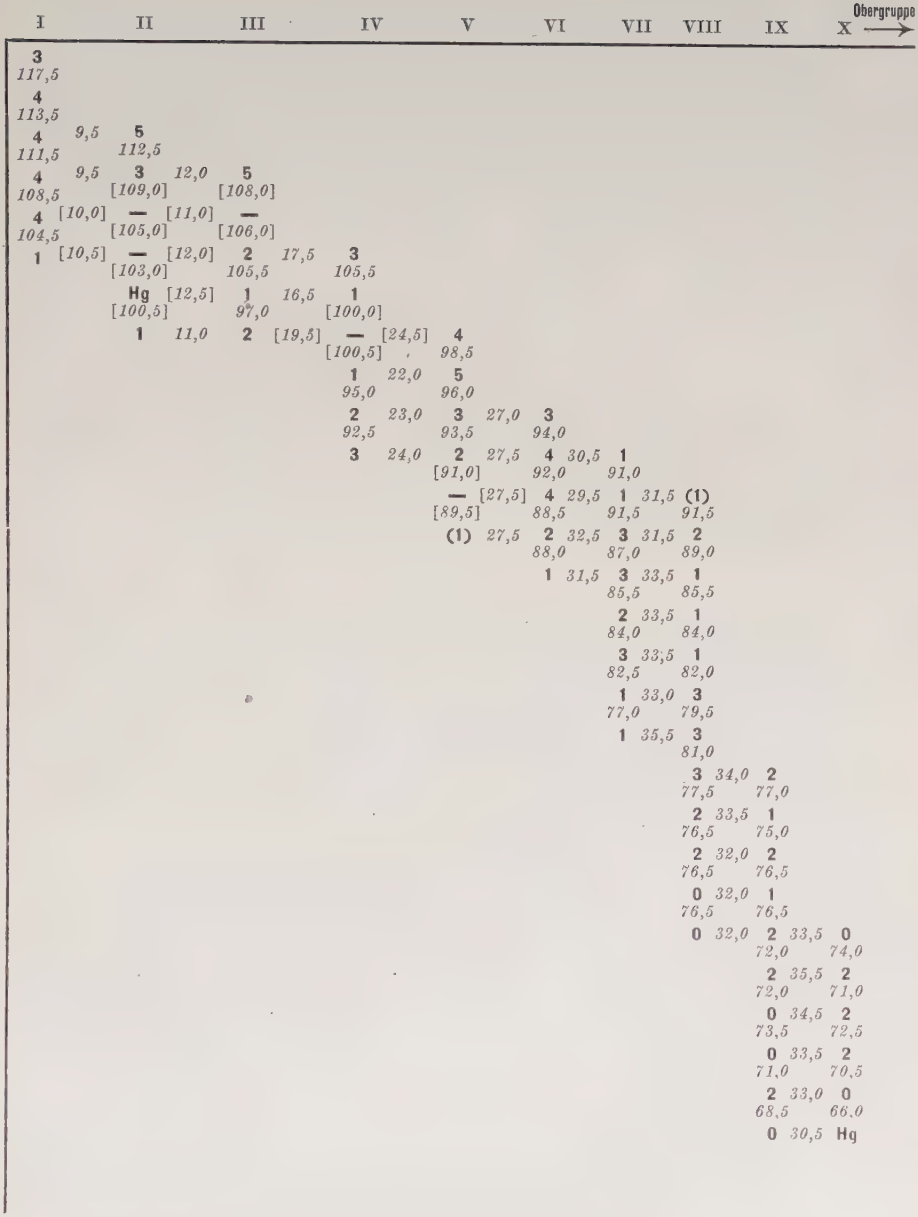
Tabelle 14. HgJ_2 (Fortsetzung).

Nummer	S	J	λ	ν	Bemerkung
VIII, 16	*us*	1	35,0	061,5	
VII, 17	*ms*	1	30,8	110,5	
VIII, 17	*s*	3	27,95	143,5	
VII, 18	*us*	1	24,2	187,5	
VIII, 18	*s*	3	21,15	223,0	
		4	20,9	226,0	undeutlich
VIII, 19	*s*	3	14,25	304,0	
IX, 19	*s*	2	29 11,4	34 338,0	
VIII, 20	*us*	2	07,7	81,5	
	us	0	05,4	34 408,5	undeutlich
IX, 20	*ms*	1	04,85	415,0	
	us	0	01,8	451,5	undeutlich
VIII, 21	*ms*	2	01,25	458,0	
IX, 21	*ms*	2	28 98,55	490,0	
?	*us*	1	96,65	512,5	
VIII, 22	*uss*	0	94,8	534,5	
IX, 22	*ms*	1	92,15	566,5	
VIII, 23		0	88,4	611,0	
IX, 23	*ms*	2	85,75	643,0	
X, 23		0	82,95	676,5	
IX, 24	*ms*	2	28 79,75	34 715,0	
X, 24	*us*	2	76,8	750,5	
IX, 25		0	73,8	787,0	
X, 25	*s*	2	70,95	821,5	
IX, 26		0	67,75	860,5	
		1	65,25	890,5	
X, 26	*s*	2	65,0	894,0	
IX, 27	*ms*	2	61,9	931,5	
X, 27	*us*	0	59,2	964,5	
IX, 28	*us*	0	56,3	35 000,0	
[X, 28]			[53,85	030,0]	Hg-Linie

Weitere Kanten verlieren sich im Spektrum von HgJ.

deuten darauf hin, dass die Gruppenkanten ähnliche Gesetze wie die Bandkanten zweiatomiger Spektren befolgen. Dadurch, dass in Figur 12 statt der Schwingungszahlen, die leicht aus Tabelle 14 ermittelt werden können, die okular geschätzten[1]) Intensitätswerte der Gruppenkanten angegeben sind, dient Figur 12 zugleich als Intensitätsschema. Eine ähnlich asymmetrische Anordnung wie

[1]) Der subjektive Fehler dieser Schätzung wird relativ gross sein, da starke und schwache Kanten unregelmässig aufeinander folgen.



Figur 12. Gruppenkantenschema von HgJ_2.

Zahlen in Fettdruck: Intensitäten der Gruppenkanten.
Zahlen in Kursiv: Differenzen ($\Delta\nu$) der *Schwingungszahlen*.

sie HgJ_2 zeigt, kann manchmal auch bei Banden zweiatomiger Moleküle, z. B. bei den Jodbanden[1]), vorkommen.

Unbefriedigend ist, dass der Nullpunkt der Numerierung weder für Ober- noch für Untergruppen festgelegt werden kann. Die erste Gruppenkante könnte statt mit I,1 ebensogut mit X,y numeriert werden. Durch Festsetzung eines Nullpunktes (X,y = I,1) sind die Laufzahlen der übrigen Gruppen eindeutig bestimmt.

Zur Einordnung der Einzelbanden, die beim HgJ_2 vorhanden, aber nicht mehr nachgewiesen worden sind, benötigen wir offenbar ein räumliches Kantenschema, in welchem die Banden auf räumlich angeordneten Diagonalen liegen müssen.

Im Gegensatz zu den Banden von $HgBr_2$, die gegen das kurzwellige Systemende merklich unscharf werden, lassen sich diejenigen von HgJ_2 bis zu äusserst in fast unverminderter Schärfe verfolgen, bei einiger Geduld bis λ 2800. Diese Tatsache dürfte sehr wahrscheinlich mit dem Fehlen der Jodisotopie zusammenhängen.

4. *Cadmium- und Zinkjodid* (CdJ_2 und ZnJ_2). Diese Salze zeigen ausser den bereits erwähnten Banden der Klasse I[2]) im äusseren Ultraviolett, zwischen $\lambda\lambda$ 2250 und 2500, ziemlich scharfkantige, nach Rot abschattierte Banden (Tafel II, Fig. 3), die sehr wahrscheinlich den Spektren der Klasse II angehören, und dementsprechend CdJ_2 und ZnJ_2 zugeschrieben werden. Tabelle 15 enthält die Kanten für CdJ_2, nach Ober- und Untergruppen numeriert.

Dass keine Auflösung in Einzelbanden beobachtet werden kann, muss allerdings auffallen. Denn einmal ist das Molekül von CdJ_2 bedeutend leichter (rund 20%) als dasjenige von HgJ_2, zum andern aber die Quarzdispersion bei λ 2300 merklich grösser (rund 3 mal) als bei λ 3000. Ungeachtet dieser Schwierigkeit, die ihre Erklärung vielleicht in der Isotopie des Cadmiums findet, spricht der ganze Aufbau für ein Spektrum der Klasse II. Das Bandensystem lässt sich nämlich analog wie dasjenige von HgJ_2 in ein Gruppenkantenschema einordnen, welches in Figur 13 dargestellt ist. Auch hier kann keine Nullstelle der Zählung ermittelt werden. Die Unbestimmtheit geht sogar noch weiter als bei HgJ_2. Es können nämlich die in Vertikalkolonnen stehenden Obergruppen

[1]) R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.

[2]) Und ausser den noch zu erwähnenden diffusen Banden im sichtbaren Spektralgebiet.

Tabelle 15. CdJ_2.

Nummer	S	J	λ	ν	Bemerkung
I, 1	*us*	0	23 64,0	422 88,0	
II, 2	*ms*	1	73,9	421 12,0	
II, 3	*ms*	1	79,7	420 09,5	
III, 3	*s*	2	83,8	419 37,0	
III, 4	*ms*	3	89,65	418 34,5	
IV, 4	*us*	2	93,7	417 63,5	
III, 5	*us*	1	95,5	417 32,0	
IV, 5	*ms*	3	99,6	416 61,0	
IV, 6	*us*	2	24 05,4	415 60,5	
V, 6	*us*	2	09,6	414 88,0	
V, 7	*ms*	3	15,6	413 85,0	
VI, 7	*us*	1	19,7	413 15,0	
V, 8	*us*	1	21,7	412 81,5	
	ms	3	25,45	17,0	
VI, 8	*ms*	3	25,8	412 11,0	
VI, 9	*us*	1	31,6	411 12,5	
VII, 9	*s*	2	35,55	410 46,0	
VII, 10	*ms*	1	24 41,65	409 43,5	
	us	3	41,9	39,5	
VIII, 10	*us*	1	45,7	408 75,5	
IX, 10	*us*	0	49,5	408 12,5	
VIII, 11	*ms*	1	51,7	407 75,5	
	us	2	52,15	68,0	
X, 11	*uss*	0	59,4	406 48,0	
IX, 12	*ms*	1	61,85	406 07,5	
	us	2	62,3	00,0	
X, 13	*ms*	1	71,85	404 43,5	
	ms	2	72,35	35,0	

Folgen noch einige sehr schwache Bandkanten.

von Figur 13 auch andersartig angeordnet werden[1]), ohne dass die Konstanz der Frequenzdifferenzen $\Delta\,\nu$ darunter leidet. Dies rührt daher, dass die $\Delta\,\nu$ von Horizontal- zu Horizontalreihe nicht zunehmen ($\Delta\,\nu_{2,3} = 102{,}5$; $\Delta\,\nu_{10,11} = 100{,}0$).

[1]) Nämlich durch entsprechende Vertikalverschiebung nach auf- oder abwärts, was zwar andere, aber ebenfalls konstante Werte, in den Vertikalreihen zur Folge hat.

Das analog gebaute, von $\lambda\lambda$ 2250—2400 reichende Spektrum von ZnJ_2 ist so lichtschwach[1]), dass eine Einordnung nicht durchgeführt werden konnte. Von einer Wiedergabe der gemessenen Werte, die offenbar unvollständig sind, wird daher abgesehen.

Zusammenfassend kann über diese Klasse von Bandensystemen Folgendes ausgesagt werden. Die Spektren der Klasse II setzen sich aus einer dreifachen Mannigfaltigkeit von Banden, nämlich aus Obergruppen, Untergruppen und Einzelbanden zu-

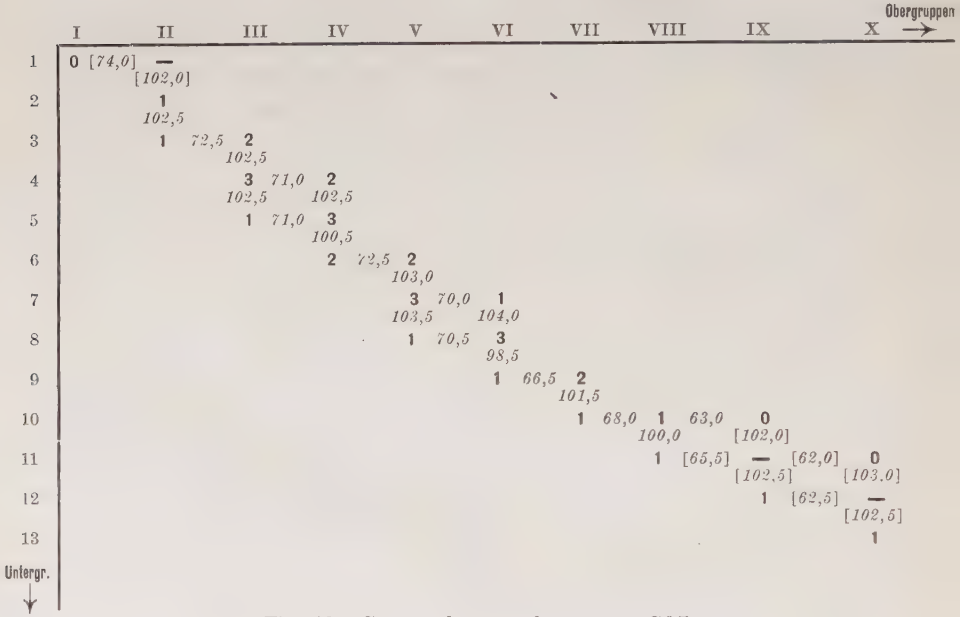


Fig. 13. Gruppenkantenschema von CdJ_2.

sammen. Die vorliegenden Ergebnisse scheinen dafür zu sprechen, dass sich sämtliche Bandkanten in ein räumliches Kantenschema einordnen lassen müssen, in welchem die Differenzen der Schwingungszahlen zwischen je zwei Reihen (longitudinalen, transversalen und vertikalen) konstant sind. Darüber, ob auch hier, wie bei den normalen Deslandres'schen Kantengesetzen, arithmetische Progressionen zur Darstellung der Kantengesetze ausreichen, kann vorläufig nicht entschieden werden[2]). Unbestimmt bleibt ferner

[1]) Möglicherweise infolge der Absorption der Filmgelatine. Ich war nicht in der Lage, die ohnehin schon reichlich benötigte Zeit durch Untersuchungen im Schumanngebiet zu verlängern.

[2]) Das Gruppenkantenschema von HgJ_2 (Fig. 12) scheint eher auf geometrische Progressionen hinzuweisen.

die Festsetzung einer Nullnumerierung, sowohl für Ober- wie für Untergruppen[1]).

Als Träger dieser Bandensysteme dürften dreiatomige Moleküle in Frage kommen, mit Rücksicht auf die chemische Stabilität also das $MeHal_2$.

III. Bandensysteme der Klasse III.

Wie aus Tabelle 2 entnommen werden kann, zeigen alle hier untersuchten 9 Halogensalze zwischen $\lambda\lambda$ 6600—3500 diffuse, wahrscheinlich nach Rot abschattierte Bandensysteme. Zahlenmässige Gesetze lassen sich nicht feststellen. Eine Wiedergabe der nur sehr ungenauen Daten soll daher unterbleiben, um so mehr, als gerade diese Klasse von Spektren am meisten bekannt geworden ist (vgl. die in § 1 zitierten Literaturangaben). Speziell haben die Banden der drei Quecksilberhalogenide die Aufmerksamkeit mehrfach auf sich gelenkt, so dass sich hier weitere Bemerkungen erübrigen.

Von den Cadmium- und Zinkhalogeniden zeigen besonders die beiden Jodide typische Spektren. Das Bandensystem von Cadmium-Jodid (Tafel II, Fig. 4) setzt am langwelligen Ende, etwa bei λ 6600, mit grosser Intensität ein. Zwischen $\lambda\lambda$ 6400 und 5400 lassen sich rund 50 sehr diffuse Banden feststellen, die in Abständen von durchschnittlich 20 Å aufeinanderfolgen. Nach Gruppen von 5 bis 7 Banden treten immer wieder völlig verwaschene Stellen auf, die keine Struktur mehr erkennen lassen. Eine Aufnahme mit dem Plangitter in zweiter Ordnung zeigt zwar keine scharfen, aber deutlich nach Rot abschattierte Banden. Als strukturloser Grund (Kontinuum) kann das Bandensystem bis gegen λ 3600 verfolgt werden.

Zinkjodid zeigt ein ganz analoges Spektrum, mit dem Unterschied, dass der Systemkopf bei λ 6100 einsetzt, die Auflösung in diffuse Banden aber zwischen $\lambda\lambda$ 6000 und 5200. Das Kontinuum reicht auch etwa bis λ 3600.

Bei den Bromiden und Chloriden kommt es nicht zur Bildung eines Systemkopfes, der aber möglicherweise oberhalb λ 7000 liegen mag[2]). Von Rot bis Blau beobachtet man nur ein kon-

[1]) Für die Einzelbanden wird offenbar die Kante einer Untergruppe die Nullbande bilden.

[2]) Im Hinblick auf die Lage der Bandensysteme der drei Quecksilberhalogenide, die mit abnehmendem Molekülgewicht mehr gegen lange Wellen zu liegen, ist dies sogar als wahrscheinlich anzusehen.

tinuierliches Spektrum. Dagegen zeigen Quarzaufnahmen zwischen $\lambda\lambda$ 4500 und 3500 Auflösung in zahlreiche, diffuse Banden.

Bei Zinkchlorid, dem leichtesten der 9 Moleküle, erstrecken sich diese Banden von $\lambda\lambda$ 4600 bis 3200 und sind relativ deutlich ausgebildet. Nicht nur gestatten sie die Rotabschattierung sicher festzustellen, sie lassen sogar zwischen $\lambda\lambda$ 3700 und 3200 eine teilweise Auflösung erkennen. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Bandenlinien[1]), die aber durchaus keine regelmässige Anordnung zeigen. Der Abstand zweier Linien beträgt 1 bis 2 Å, derjenige zweier Kanten etwa 25 bis 30 Å.

Über die Träger dieser Spektren kann auf Grund der vorliegenden Messungen nichts ausgesagt werden. Dagegen sei auf die eingehenden Untersuchungen von Terenin[2]) hingewiesen, der bei den Quecksilberhalogeniden zum Schluss gelangt, dass als Träger nur die zweiatomigen Moleküle in Frage kommen können. Ob dies mit den Banden der Klasse I, denen erwiesenermassen zweiatomige Moleküle zu Grunde liegen, in Einklang zu bringen ist, erscheint fraglich.

§ 4. Zusammenfassung.

Die Spektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide werden im Geisslerrohr erzeugt und zwischen $\lambda\lambda$ 7000 und 2300 Å photographiert. Es können drei Klassen von Bandkantensystemen unterschieden werden.

I. Bandensysteme der Klasse I lassen sich in Kantenformeln darstellen. Sie genügen ferner der Isotopengleichung von Mulliken. Als Träger sind zweiatomige Moleküle anzusprechen. Hierher gehören die Spektren von HgCl, HgBr, CdJ, CdBr und ZnJ.

II. Bandensysteme der Klasse II zeigen eine dreimannigfache Struktur, die in Obergruppen, Untergruppen und Einzelbanden besteht. Einordnung der Banden in ein räumliches Kantenschema scheint möglich zu sein. Als Träger dürften dreiatomige Moleküle in Frage kommen. Hierher gehören die Spektren von $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2, CdJ_2 und ZnJ_2.

III. Bandensysteme der Klasse III bestehen in weitausgedehnten, teils in diffuse Banden aufgelösten, teils völlig kontinuierlich aussehenden Spektren. Irgendwelche quantitative Gesetz-

[1]) Die Unschärfe (Breite) lässt auch an Unterbanden (wie bei den Spektren der Klasse II) denken.

[2]) A. Terenin. loc. cit.

mässigkeiten lassen sich nicht feststellen. Auch über die Träger dieser Spektren kann nichts Sicheres ausgesagt werden. Bandensysteme dieser Art werden von allen 9 untersuchten Metallhalogeniden emittiert.

Meine Untersuchungen unterstanden der Leitung von Prof. Dr. A. Hagenbach. Für das freundliche Interesse, das er mir stets entgegengebracht hat, sowie für die grosszügige Überlassung wertvollster Apparaturen, spreche ich Herrn Prof. Hagenbach meinen besten Dank aus. Auch meinem Freunde Dr. M. Wehrli, der mir mit Rat und Tat beigestanden hat, möchte ich besonders danken.

Basel, Physikalisches Institut der Universität.

VITA.

Ich, Karl Heinrich Wieland, Sohn des Emil Wieland, Chefarzt des Basler Kinderspitals, und seiner Gattin Valerie geborene Burckhardt, wurde am 29. Juni 1903 in Basel geboren, allwo meine Eltern noch heute leben. Von 1910 bis 1922 besuchte ich die Basler öffentlichen Schulen. Im Frühjahr 1922 erwarb ich mir das Reifezeugnis des oberen Gymnasiums.

Meine Studien begann ich mit dem Sommersemester 1922 in Basel, um mich den Fächern der Physik, Chemie und Mathematik zu widmen. Ebenda schloss ich das Studium im Dezember 1928 ab. Dabei habe ich Vorlesungen und Praktika der folgenden Dozenten besucht: A. L. Bernoulli, F. Fichter, A. Hagenbach, W. Matthies, H. Mohrmann, H. Rupe, A. Schmid, O. Spiess, H. Veillon, M. Wehrli und H. Zickendraht.

Auf ein Auslandstudium musste ich anfangs gesundheitshalber, später mit Rücksicht auf meine Dissertation verzichten. Diese begann ich im Winter 1924/25 mit Leitfähigkeitsmessungen im elektrodenlosen Ringstrom, um dann später zur spektroskopischen Untersuchung überzugehen. Aber erst als ich gegen Ende des Jahres 1927 zu der lichtstarken Geisslerentladung griff, stiess ich auf das reichliche, grösstenteils unbekannte Material, das der vorliegenden Arbeit zugrunde liegt.

Meine Untersuchungen wurden unter der Leitung von Prof. Dr. A. Hagenbach ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Erläuterung zu Tafel I.

(Spektren der Klasse I.)

Als Ergänzung zum Text sind einige drei- bis viermal vergrösserte Spektren reproduziert worden, die aber erheblich hinter den Originalaufnahmen zurückstehen. Die angeschriebenen Wellenlängen (in Å) beziehen sich jeweils auf die Metallinien des betreffenden Salzes. Die meisten Aufnahmen lassen ausserdem das Vergleichsspektrum (Eisenbogenlinien) erkennen.

Fig. 1.

Quecksilberchlorid im Violett und Ultraviolett (Gesamtspektrum), Aufnahme mit 1 Quarzprisma. Die Zahlen I, II und III der zusammengeklammerten Bandensysteme verweisen auf die betreffende Klasse. Für System I (HgCl) sind die Quantenzahlen (n', n'') der stärksten Kanten, für System II ($HgCl_2$) die Obergruppen angeschrieben.

Fig. 2.

Quecksilberchlorid im kurzwelligen Ultraviolett (Teil von Fig. 1), Aufnahme mit 3 Quarzprismen. Die Chlorisotopenaufspaltung beim Bandensystem von HgCl ist durch Striche hervorgehoben. (Lange Striche = Kanten von $HgCl^{35}$, kurze Striche = Kanten von $HgCl^{37}$.)

Fig. 3.

Quecksilberbromid im kurzwelligen Ultraviolett, Aufnahme mit 3 Quarzprismen. Hier entsprechen die längeren Striche den Kanten von $HgBr^{79}$, die kürzeren denjenigen von $HgBr^{81}$.

Fig. 4.

Cadmiumjodid im langwelligen Ultraviolett, Aufnahme mit 3 Quarzprismen. Spektrum von CdJ.

TAFEL 1

Fig. 1

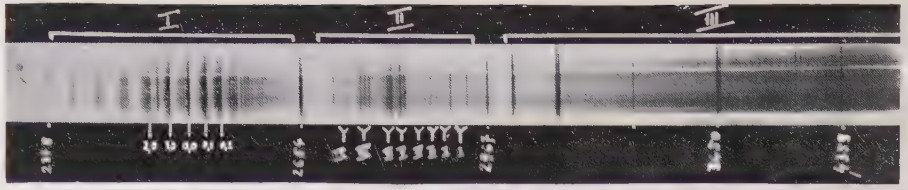


Fig. 2

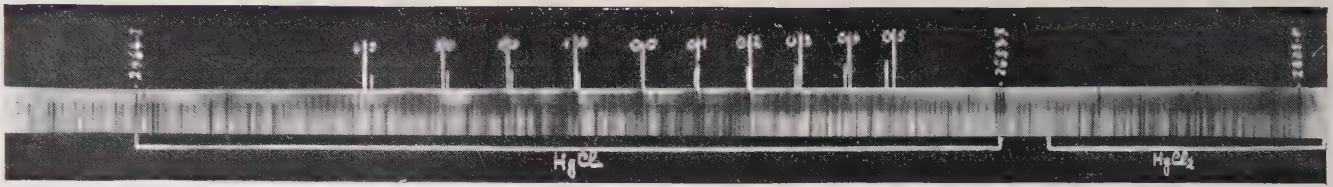


Fig. 3

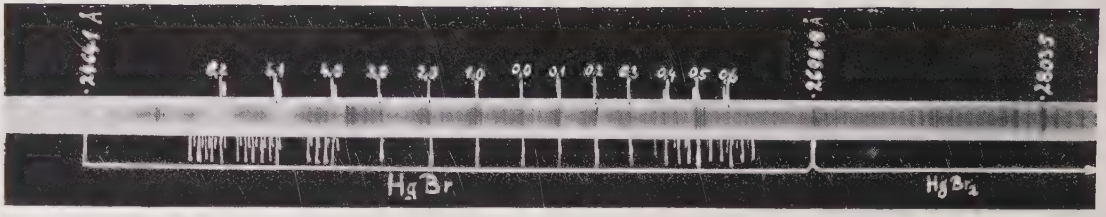
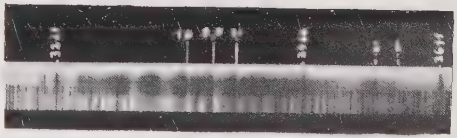


Fig. 4



Erläuterung zu Tafel II.

(Spektren der Klasse II und III.)

Fig. 1.

Quecksilberbromid im langwelligen Ultraviolett, Aufnahme mit 3 Quarzprismen (Forts. von Fig. 3, Tafel I). Spektrum von $HgBr_2$.

Fig. 2.

Quecksilberjodid im langwelligen Ultraviolett, Aufnahme mit 3 Quarzprismen. Die ersten vier Obergruppen (I bis IV) von HgJ_2 sind durch Striche markiert.

Fig. 3.

Cadmiumjodid im kurzwelligen Ultraviolett, Aufnahme mit 3 Quarzprismen. Das Bandensystem von CdJ_2 zeigt nach Rot abschattierte Banden, die sich in Obergruppen zusammenfassen lassen.

Fig. 4.

Cadmiumjodid im Rot, Aufnahme mit dem Plangitter in 2. Ordnung. Diffuses Bandensystem der Klasse III.

TAFEL II

Fig. 1

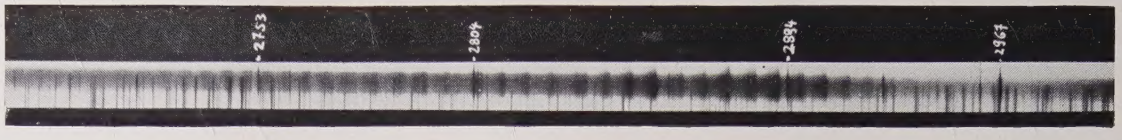


Fig. 2

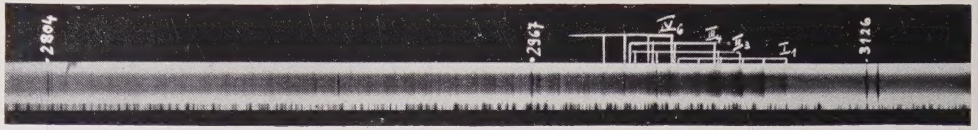


Fig. 3

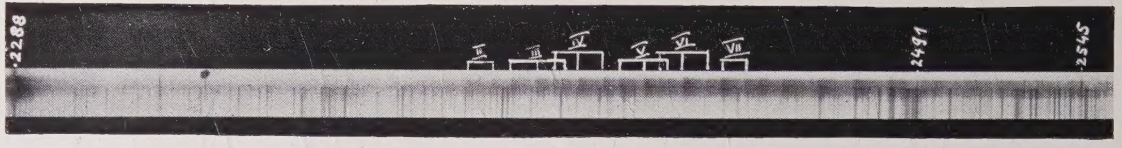


Fig. 4